Tome 53 N° 5 Mai 1956

DDD →
nomenclature des stéroïdes
page 462

Revue mensuelle

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE ET DE PHYSICO-CHIMIE BIOLOGIQUE

SOMMAIRE

Comptes rendus de la Société de Chimie Physique 413

MM^{mes} *Prévot-Bernas et J. Selban-Danon.* — Sur certains caractères de la polymérisation radiochimique de l'acrylonitrile 418

Serge Combet. — Étude du comportement acido-basique de la gélatine 422

H. Le Bail et J. Sutton. — Sur l'oxydation de fer ferreux (2×10^{-2} M/1) en solution dans l'acide sulfurique (5 N) sous pression d'oxygène (6 et 14 atm) par le rayonnement γ du cobalt 60 430

Riad Tourky, E.M. Khairy et M. Kamal Husseim. — Nature du film de passivation de l'aluminium, d'après l'étude du comportement d'une électrode de ce métal et d'après l'étude de la polarisation anodique 433

Milan Čopič. — Viscosité intrinsèque en fonction du gradient de vitesse II 440

Mme *E. Darmois.* — Conductibilité et propriétés connexes de HF liquide 445

Claude Brot. — Sur l'analyse de certaines dispersions d'orientation dipolaire 451

André Julg. — Étude théoriques de l'adsorption dans les cétones et aldéhydes saturés α-halogénés 453

Luc-Henri Collet. — De l'influence de la solvatation des ions sur leur nombre de transport dans l'électrolyse 456

Jean Lecomte et Yves-René Naves. — Sur l'emploi de la spectrographie infrarouge pour l'étude structurale des substances organiques complexes 462

PUBLICATION DE LA
SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE
Direction, Administration
École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris
Revue publiée avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

JOURNAL DE CHIMIE PHYSIQUE

Publications mensuelles (10 livraisons par an).

Directeur : René AUDUBERT
Rédacteur en chef : Georges KERSAINT

PRIX DE L'ABONNEMENT 1956

(Frais d'envoi compris).

France .... 4.000 francs
Étranger .... 5.000 francs

Pour les membres de la Société de Chimie Physique

(Cotisation et frais d'envoi compris).

France .... 3.000 francs
Étranger .... 4.000 francs

Librairies :

Les abonnements pris par les librairies ne sont acceptés qu'aux prix de Frs : 4.000 pour la France et Frs : 5.000 pour l'Étranger.

Rédaction :

M. G. KERSAINT, Laboratoire de Chimie du Museum National d'Histoire Naturelle, 63, rue de Buffon, Paris, 5e, Tel. : GOBelins 32-64.

Réglements :

A l'ordre du Trésorier de la Société de Chimie Physique, Ecole Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e. Comptes chèques postaux, Paris, N° 61-31.

Agent exclusif pour les U. S. A. et le Canada :

STECHERT-HAFNER Inc., 31 East 10th Street, New-York 3. N. Y.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

(Fondée en 1908)

Admission. — Pour être membre de la Société, il suffit d'être présenté par deux membres. L'élection a lieu dans la séance qui suit celle de la présentation.

Les cotisations doivent être adressées au Trésorier de la Société de Chimie physique.

École Nationale Supérieure de Chimie, 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.

Compte chèques postaux 61-31

COMPOSITION DU BUREAU ET DU CONSEIL

DE LA

SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

POUR L'ANNEE 1955-1956

Président	M. P. LAFFITTE
Vice-Président	M. R. LUCAS
Secrétaire Général......	M. G. EMSCHWILLER
Trésorier..............	M. M. CHATELET
Secrétaire-Adjoint	M. A. SAINT MAXEN

MEMBRES DU CONSEIL

MM. J. BÉNARD	MM. G. CHAMPETIER	Mlle Y. CAUCHOIS
J. GUÉRON	J. GIVAUDON	MM. J. CATHALA
P. PIGANIOL	J. GUASTALLA	M. HAISSINSKY
J. SALVINIEN	R. LATARJET	Y. ROCARD
P. SOUCHAY	G. VALENSI	J. WYART

ANCIENS PRÉSIDENTS

MM. M. DE BROGLIE, A. MAYER, C. MAUGUIN, J. DUCLAUX, E. DARMOIS, R. DUBRISAY, R. WURMSER, E. BAUER, M. DELÉPINE, F. JOLIOT, E. FAURÉ-FREMIET, J. TRÉFOUEL, P. JOB, R. AUDUBERT, M. ABRIBAT, A. DOGNON.

ANCIENS PRÉSIDENTS DÉCÉDÉS

MM. J. PERRIN, G. URBAIN, P. LANGEVIN, A. HALLER, A. COTTON, V. HENRI, G. DARZENS, H. MOUTON, L. LAPICQUE, C. MOUREU, A. JOB, H. COPAUX, P. JOLIBOIS.

Les réunions de la Société de Chimie Physique ont lieu les 2e et 4e mercredis de chaque mois, pendant la durée de l'année universitaire, à 17 heures, dans l'Amphithéâtre du Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences, 11, rue Pierre-Curie, Paris (Ve). Les communications y sont toujours suivies de discussions. Il est fait appel pour des conférences à des Savants et Professeurs de province et de l'étranger.

La correspondance intéressant la Société doit être adressée au Secrétaire Général, G. EMSCHWILLER, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (Ve).

SIXIÈME SYMPOSIUM INTERNATIONAL SUR LA COMBUSTION

Le 6e Symposium international sur la Combustion aura lieu du 19 au 25 août 1956 à l'Université Yale, à New-Haven (Connecticut, U. S. A.) sous les auspices du « Combustion Institute ».

Les principales questions qui seront traitées sont les suivantes :

Évaporation et combustion des gouttelettes et des combustibles vaporisés ; inflammation, inflammabilité, structure et propagation des flammes laminaires et turbulentes ; réactions à grande vitesse, détonation ; ondes de choc ; stabilisation des flammes ; combustibles solides ; explosifs, agents propulsifs solides ; instabilité dans les chambres de combustion ; techniques expérimentales ; applications de la combustion (moteurs, turbines à gaz ; synthèses et traitements physiques par voie de combustion ; extinction des flammes).

Les sommaires des communications (500 à 1 000 mots) en triple exemplaires (double interligne) devront parvenir au *Combustion Institute (200 Alcoa Building, Pittsburgh 19, Penn. U. S. A.)* avant le 1er mars 1956 Les mémoires (moins de 4 000 mots), en triple exemplaires également (double interligne), devront parvenir avant le 1er mai 1956.

Pour les inscriptions et pour tous renseignements complémentaires s'adresser :
au Professeur P. LAFFITTE, 1, rue Victor-Cousin, Paris, Ve.

CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE

sous le parrainage de :
The Catalysis Club of Philadelphia
The Catalysis Club of Chicago
The National Science Foundation
The University of Philadelphia

Philadelphie, Pa., 10-14 Septembre 1956.
Présidents d'honneur:
Mr. Eugene J. HOUDRY
Sir Eric RIDEAL
Prof. H.S. TAYLOR

Le CONGRÈS INTERNATIONAL DE CATALYSE se propose de rassembler les savants du plus grand nombre possible de pays et d'écoles de pensée, pour leur donner l'occasion d'échanger leurs idées et leurs opinions. Le Congrès disposera de crédits et pourra offrir une assistance financière limitée aux savants invités.

Quatre symposia principaux sont prévus, chacun d'eux traitant d'une catégorie de sujets :

1°) **Chimie et Physique des Catalyseurs Solides** (Structure du catalyseur, Phénomènes de transfert d'électrons dans les solides, Empoisonnement, Cinétique des réactions).

2°) **Catalyse Homogène et questions connexes** (Catalyse par Radicaux, Catalyse par Ions, Biocatalyse, Catalyse et Radiation, Photosynthèse).

3°) **Chimie de Surface et sa relation avec la Catalyse** (Corrosion, Flottation, Adsorption, Colloïdes).

4°) **Techniques et Technologie de la Catalyse** (Techniques de Laboratoire pour l'étude des réactions, préparation des Catalyseurs, Réactions catalytiques d'importance technologique).

L'objectif du Congrès n'étant pas de discuter d'une manière complète d'un des sujets principaux des symposia, tout l'effort devra porter vers la publication de la corrélation entre les différents catalyseurs et les phénomènes catalytiques.

Toutes les communications sur ce programme seront mises en circulation sous la forme de preprints et seuls de brefs résumés seront présentés aux séances pour laisser à la discussion le maximum d'occasions et de temps. Quelques sujets principaux seront présentés sous forme de conférences plus détaillées par des orateurs invités.

Les langues officielles du Congrès seront l'Anglais, le Français et l'Allemand.

Les auteurs de communications sont priés de fournir les titres et un résumé en deux cents mots de leurs communications au plus tard le 1er Janvier 1956. La communication complète devra être transmise pour impression des preprints avant le 1er Mars 1956. Toutes les communications envoyées pour être présentées au Congrès seront soumises à un comité avant acceptation.

Il est projeté de publier sous la forme d'un livre les compte rendus des séances du Congrès. Les suggestions seront mises prochainement à la disposition des auteurs en ce qui concerne la forme de présentation des communications.

La correspondance relative au programme doit être adressée au Dr A. FARKAS, Chairman, Program Committee, International Congress on Catalysis, Barrett Division, Allied Chemical & Dye Corporation, S. Ridgeway Avenue, GLENOLDEN, Pennsylvania (U.S.A.). Toutes les autres communications doivent être adressées au Dr H. HEINEMANN, Executive Secretary, International Congress on Catalysis, c/o Houdry Process Corporation, P. O. Box 427, MARCUS HOOK, Pennsylvania (U.S.A.).

Les demandes de fonds pour assister au Congrès doivent être adressées au Professeur K. A. KRIEGER, University of Pennsylvania, PHILADELPHIA 4, Penna.

COMPTES RENDUS DE LA SOCIÉTÉ DE CHIMIE PHYSIQUE

Séance du 3 novembre 1955.

INGOLD C. K. — **Déformation des molécules dans les états électroniques excités.**

Le texte intégral de cette conférence paraîtra dans le Journal de Chimie Physique.

Séance du 9 novembre 1955.

FOUQUET Robert et RENAUD Paul. — **Utilisation des liaisons thixotropiques pour la séparation des poussières de charbon et d'argile.**

Les poussières de charbon qui contiennent plus de 30 % de cendres sont inutilisables pour les usages courants.

La dimension des grains, qui est souvent de l'ordre de quelques microns, rend la séparation difficile. On s'est proposé de réaliser une séparation par sédimentation.

On étudie d'abord la chute des poussières dans l'eau, en tube à essais avec ou sans « viscosant », puis on étudie la chute dans un courant d'eau.

L'étude montre que la loi de STOKES simple ne peut pas représenter les faits.

Par ailleurs, le phénomène de thixotropie révèle l'existence de liaisons entre l'eau et les particules. Celles-ci sont capables de stopper le mouvement brownien apparent et de créer, autour des particules d'argile, une gaîne d'eau solidaire avec elles. Ce fait établi, on a remplacé le « viscosant » par des corps présentant des coefficients d'adsorption importants. Le phénomène de séparation obtenu avec une concentration de 10^{-4} en « viscosant » s'obtient avec 10^{-6} d' « adsorbant ».

En adoptant les hypothèses de STOKES, on calcule les vitesses de chute d'une particule V sans adsorbant et V_1 avec une gaîne d'épaisseur e. Elles sont liées par la relation

$$V = V_1\left(1 + \frac{e}{r}\right)$$

Si pour une particule de 10 μ la chute est ralentie par dix par un « adsorbant », son encombrement sera de l'ordre du dixième de millimètre.

Pour rester indépendantes, les particules de charbon et d'argile doivent être dispersées. Ce calcul donne les ordres de grandeur à essayer.

La facilité avec laquelle on liquéfie un solide thixotropique montre qu'il ne s'agit pas d'une solidification véritable. Pour l'interpréter, on rapproche la liaison thixotropique de la liaison d'un pendule et de son support. Ce pendule conserve un grand nombre de ses paramètres de liberté. De la même manière, chaque molécule d'eau, liée électriquement à une particule d'argile, peut consacrer au mouvement brownien l'ensemble de ses paramètres de liberté moins un. Le mouvement du grain d'argile sera stoppé par la présence de la gaîne, tandis que les molécules d'eau conserveront la plus grande partie de leur mouvement brownien et même la totalité si un mouvement d'ensemble s'organise.

L'organisation thixotropique n'est pas instantanée; sa durée est une fonction des concentrations et de la température (GUTKNECHT, *Thèse*).

Il résulte de ces données qu'il existe une concentration optima de l' « adsorbant » qui est en fonction de la concentration des poussières dans l'eau et de leur granulométrie. On peut donc améliorer considérablement les résultats pratiques déjà obtenus en étudiant soigneusement le système quaternaire : eau, concentration des poussières, dimension des grains, concentration de l'adsorbant.

Le nombre quatre des paramètres principaux oblige à envisager un nombre important d'essais à grande dimension, avant que le procédé n'ait atteint un optimum de 90 % de son rendement théorique.

CHÉDIN J. — **Les solutions aqueuses de soude et leur action sur la cellulose.**

On précise dans le présent travail les conclusions d'une note précédente. Les solutions aqueuses de soude (entre 5 et 35 % de concentration) semblent constituées par des paires d'ions Na^+OH^-, solvatées en moyenne par n molécules H_2O, n étant fonction de la concentration. La fixation de la soude sur les macromolécules cellulosiques se ferait par la formation d'hydrates mixtes : 3 mol d'eau de l'hydrate en solution étant remplacées par 3 fonctions oxhydriles — OH de la cellulose. Examen thermodynamique sommaire de l'accessibilité des fibres de cellulose native aux solutions sodiques de concentrations variables, et considérations sur le changement de structure des macromolécules et de la maille cristalline lors du processus de mercerisation. Éventualité de la formation d'un vrai cellulosate de sodium dans les soudes très concentrées (40 %). On ne trouve en aucun cas fixation de plus de 1 « molécule » de soude par groupe C_6.

Séance du 23 novembre 1955.

TRAMBOUZE Pierre. — **Aspect théorique de la régulation de température.**

La régulation de température est une technique de plus en plus employée. Parmi la multitude des régulateurs existants ou possibles, on peut distinguer deux grandes catégories :

— les régulateurs continus, très employés dans les unités industrielles;

— les régulateurs discontinus, plus spécialement utilisés au laboratoire.

Les régulateurs continus peuvent se classer en différents groupes suivant la forme de la fonction régulatrice ou fonction de transfert $R(p)$:

Action proportionnelle......	$R(p) = r$
Action intégrale............	$R(p) = k/p$
Action dérivée.............	$R(p) = hp$

Le réglage proportionnel en présence d'une perturbation permanente laisse subsister un déréglage permanent, qui peut être rendu très faible par l'augmentation du taux de réaction r. Cependant le taux r ne peut pas être augmenté à volonté : il existe une limite r_0 au delà de laquelle le servo-mécanisme entre en oscillation. La disparition de l'erreur résiduelle ne peut être atteinte qu'en superposant à la correction proportionnelle un réglage continu par action intégrale.

La régulation par action dérivée protège de plus l'installation contre les perturbations soudaines et d'amplitude importante.

Cependant une action régulatrice, quelle qu'elle soit, exagérément poussée entraîne généralement l'apparition d'un régime instable, presque toujours caractérisé par des oscillations de la grandeur réglée : cette instabilité a pour origine l'inertie des installations thermiques.

Les régulateurs discontinus, beaucoup plus simples, ont toutefois l'inconvénient de faire subir à la température une variation périodique, qui peut s'écrire :

$$\theta(t) = \theta_0 + \Delta\theta_M . f(t) \qquad -1 \leqslant f(t) \leqslant 1$$
$$f(t + T) = f(t).$$

θ_0 étant la température de consigne.

Dans le cas d'un four de laboratoire nous avons calculé T et $\Delta\theta_M$:

$$\Delta\theta_M = 0{,}27 . \Delta\theta_R \qquad T = 4ce^2/k\pi^2$$

$\Delta\theta_R$ est l'écart des températures de régime que provoqueraient dans le four les puissances extrêmes appliquées.

e = épaisseur de la paroi du four.
c = capacité calorifique par unité de volume de la paroi.
k = conductibilité calorifique de la paroi.

Il est possible de compenser l'inertie thermique du four et par suite de supprimer ce régime périodique, en mettant en œuvre des systèmes à modulation d'impulsions. On arrive ainsi à transformer le régulateur discontinu en un régulateur à action proportionnelle. Il est même possible par ce procédé d'obtenir des réglages à actions proportionnelles intégrales.

Sandor Georges. — **Coefficient d'activité d'un protéide isoélectrique et règle des phases ; étude complète de la solubilité dans le domaine du « salting in ».**

On étudie une gamma-euglobuline sérique homogène à l'électrophorèse et à l'ultracentrifugation contenue dans les immun-sérums anti-bactériens des chevaux [euglobuline I (1)]. L'auteur rappelle que c'est, précisément, l'étude du « salting in » des euglobulines sériques qui a permis à Mellanby en 1905 de définir la notion de force ionique 18 ans avant Lewis et Randall et malgré qu'il s'agissait, en fait, d'un mélange de toutes les globulines du sérum. L'étude présente, effectuée uniquement avec du chlorure de sodium, s'étend à des forces ioniques de 0 à 0,1 et à des concentrations en phase saturantes de 0 à 4 %. La loi limite, valable pour des forces ioniques inférieures ou égales à 0,01, est indiscutablement :

$$-\log\gamma = \log(S/S_0) = \text{Cte}.\mu \quad \begin{cases} \gamma = \text{coefficient d'activité} \\ S = \text{solubilité} \\ \mu = \text{force ionique} \end{cases}$$

donc le logarithme du coefficient d'activité ne contient pas de terme en $\sqrt{\mu}$. La loi limite n'a jamais été établie nettement dans le cas des protéides. Green, en étudiant la solubilité de la carboxyhémoglobine du cheval, pensa que peut-être un terme en racine carrée serait valable. Par contre, des études expérimentales de Scatchard et Kirkwood sur des dipôles et multipôles simples et des déductions théoriques de Kirkwood il découle clairement que dans le cas des « ions hybrides » de Bjerrum le terme limite doit être à la première puissance.

Les courbes représentatives des variations de la solubilité en fonction de la quantité de phase saturante sont analysées suivant une méthode déjà utilisée par Kunitz et Northrop. Les modifications de la solubilité, extrapolées à la force ionique zéro, ne sont guère interprétables que par quelque théorie comparable, à celle de Sœrensen d'un système réversiblement dissociable ce qui aux concentrations étudiées (quelques milligrammes de protéides par litre dans la solution saturée) est parfaitement concevable. En présence de forces ioniques nous avons un système apparemment très pur, mais dont le taux en « impuretés » solubles semble augmenter avec la force ionique (passe de 5 ‰ à 11,6 % lorsque les forces ioniques passent de 0,01 à 0,055). On émet l'hypothèse qu'il s'agit de la formation de chlorures de protéides ou, en tout cas, de la modification de la configuration de charge d'une fraction de la gamma-euglobuline sous l'effet des ions cristalloïdes fixés d'une manière non simplement électrostatique. Cette théorie, aujourd'hui généralement admise au sujet de l'albumine sérique (Sandor, Scatchard, Plotz, etc.), doit être valable aussi pour les gamma-globulines, comme le prouve le très fort déplacement de leur point isoélectrique sous l'effet des électrolytes (Cann).

Séance du 14 décembre 1955.

Josien Marie-Louise. — **Quelques exemples de variations de fréquences infrarouges en fonction de la structure et de l'environnement moléculaires.**

L'observation systématique des petites variations de fréquences infrarouges d'un groupement fonctionnel présente un grand intérêt.

Dans une première partie de son exposé, l'auteur cite un certain nombre de résultats montrant que la fréquence d'un vibrateur donné est extrêmement sensible aux modifications de structure de la molécule dont il fait partie. Cependant, la détermination des fréquences faite en vue de comparaisons de ce genre doit être conduite avec beaucoup de soins ; en particulier, il faut éviter toutes possibilités d'interactions moléculaires. Les états dispersés, soit sous forme de vapeur, soit sous forme de solutions diluées dans un solvant inerte, permettent seuls des comparaisons utiles.

Les premiers exemples étudiés par l'auteur au cours de ces dernières années concernent le vibrateur extérieur C = O. La fréquence du carbonyle des quinones polycycliques est sensible au nombre et à l'agencement des noyaux benzéniques [1] ; elle peut en outre être reliée au potentiel d'oxydo-réduction de ces substances [2] ; enfin, les diagrammes moléculaires permettent de rendre compte des résultats obtenus [1]. Pour les benzophénones et les acétophénones substituées, il y a une relation linéaire entre les fréquences ν C = O et les constantes de Hammett des noyaux benzéniques correspondants [3].

L'interprétation des variations de fréquences des vibrateurs C — H dans deux séries de composés aromatiques, une vingtaine de benzènes monosubstitués d'une part, les douze monométhyl-1,2 benzanthracènes d'autre part, est plus délicate car l'on n'observe plus ici un vibrateur isolé [4].

Dans la seconde partie de sa causerie, l'auteur discute l'interprétation des variations de fréquences observées quand on passe de l'état vapeur à l'état dissous. La théorie de Kirkwood-Bauer-Magat permet une classification des solvants à condition d'utiliser dans la relation

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\nu\ \text{solution} - \nu\ \text{gaz}}{\nu\ \text{gaz}} = \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}$$

le carré de l'indice de réfraction n^2 plutôt que la constante diélectrique D. On obtient ainsi l'expression d'un effet minimum dû uniquement à la polarisation électronique des molécules du solvant. On remarque que les solvants donnant des $\Delta\nu$ beaucoup plus élevés que ceux prévus par la formule sont ceux qui forment des complexes moléculaires avec le soluté. Cette formation peut d'ailleurs être mise en évidence par la méthode des solvants mixtes. Pour des $\Delta\nu$ intermédiaires, l'on est sans doute en présence d'un effet global des molécules du solvant, comportant, outre un effet de polarisation électronique, un effet de polarisation par orientation [5].

BIBLIOGRAPHIE

(1) M.-L. Josien et J. Deschamps. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 213.

(2) M.-L. Josien et N. Fuson. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, **19**, 389.
M.-L. Josien, N. Fuson, T. T. Gregory et J. M. Lebas. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 331.
M.-L. Josien et J. Deschamps. — *J. Chim. Phys.* (en préparation).

(3) M.-L. Josien, N. Fuson et E. M. Shelton. — *J. amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2526.

(4) M.-L. Josien et J. M. Lebas. — *C. R.*, 1955, **240**, 181.
M.-L. Josien et J. M. Lebas. — *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).
M.-L. Josien et N. Fuson. — *J. amer. Chem. Soc.* (sous presse).

(5) M.-L. Josien et J. Lascombe. — *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 162.
M.-L. Josien et G. Sourisseau. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 178.
M.-L. Josien, G. Sourisseau et C. Castinel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1539.

Séance du 11 janvier 1956.

Delahay Paul. — **Nouvelles idées en cinétique électrochimique.**

L'étude de la cinétique d'une réaction d'électrode comporte essentiellement trois parties : (*a*) comment caractériser la réaction par des paramètres cinétiques; (*b*) comment mesurer ces paramètres; (*c*) et comment donner une interprétation moléculaire des résultats expérimentaux. Les deux premiers problèmes ont été résolus pour bien des cas au cours de la dernière décade, mais le troisième problème n'a pu être traité que pour quelques cas (réduction de l'ion hydrogène, dégagement d'oxygène). Les nouvelles méthodes d'attaque de ces problèmes tant théoriques qu'expérimentales sont discutées en détail et des exemples d'application sont présentés. Il est montré également comment la cinétique de réactions chimiques ou de phénomènes d'absorption peut être étudiée par des méthodes électrochimiques. *Le texte de cette conférence paraîtra dans le « Journal de Chimie Physique »*.

Séance du 25 janvier 1956.

Dervichian D. G. — **Changements d'état provoqués par le mouvement (solutions, fibres, couches).**

Il s'agit, non pas de changements de structures bien connus dus, par exemple, au laminage, au travail ou à l'étirement, mais de changements d'états réversibles ou transitoires qui sont provoqués par le mouvement lui-même. Une théorie d'accélération par le mouvement de l'agrégation de particules en voie de précipitation a été élaborée depuis longtemps par Smoluchowski [1]; de même, des études expérimentales ont été faites par Mason et ses collaborateurs [2], sur des modèles de particules sans interactions. Dans le cas présent, il s'agit plutôt de l'agrégation réversible de particules qui, au repos, sont dans un état d'équilibre et pour lesquelles il faut tenir compte des interactions d'attraction et de répulsion ainsi que de l'agitation thermique. Une étude théorique, relativement complète, a été faite, pour ce cas, par Joly [3] en ce qui concerne les couches monomoléculaires; elle a été étendue aux cas des solutions de macromolécules [4].

Des solutions d'électrolytes colloïdaux, en présence de sels minéraux et pour certaines concentrations particulières, se troublent lorsqu'on les soumet à un cisaillement. Il s'agit de la *turbidité dynamique* qui apparaît dans un domaine bien défini de composition et qui a été étudié d'une façon systématique dans un travail de Dervichian, Joly et Titchen [5]. Ce phénomène a été également observé dans le cas de solutions de protéines ayant subi une dénaturation ménagée [6]. Suivant le cas il peut se produire, soit un trouble passager, soit une floculation irréversible.

L'étude des couches monomoléculaires fournit un excellent modèle à 2 dimensions pour la mise en évidence de ce changement d'état dû au mouvement. Lors du laminage des couches de certaines substances (amides ou alcools à chaîne longue) dans l'espace compris entre les deux anneaux concentriques d'un viscosimètre superficiel, Joly [7] a pu observer l'apparition d'une phase condensée solide; celle-ci se désagrège et se fluidifie à nouveau lorsque la couche est au repos.

Avec les couches de protéines, des modifications continues, provoquées par le mouvement, ont été étudiées par Dervichian [8]. Tout indique que les interactions sont très grandes entre les molécules et que les temps de relaxation sont aussi très grands. En effet, les changements observés au cours du mouvement sont indépendants de la vitesse, dans les limites expérimentales des vitesses utilisées. Le phénomène se traduit par une boucle d'hystérèse, aussi bien dans l'isotherme de compression que dans celle de décompression des couches de protéines. Un arrêt, lors de la compression, est immédiatement suivi d'une chute de pression à aire constante. Inversement, un arrêt, lors de la détente, est suivi d'une augmentation de pression. L'analogie est frappante avec le comportement des fibres de hauts-polymères lors de leur étirement. Un nouvel effet d'accroissement de tension des fibres, lorsque l'on arrête leur détente progressive, a été ainsi découvert.

F. H. Müller [9] a étendu ces observations à des couches superficielles de toute une série de hauts-polymères. C'est également le même auteur [10] qui a envisagé la série des isothermes d'étirement à froid des fibres des différents hauts-polymères, en tant que des courbes représentant des changements d'états auxquels correspondent des paliers analogues aux paliers des changements d'états des courbes de Van der Waals. Ces dernières études de Müller rentrent également dans le cadre de ces changements d'états dus au mouvement.

Enfin, en étudiant la biréfringence provoquée par le mouvement dans des gels de gélatine soumis à des forces de cisaillement, Gray [11] a mis en évidence l'existence de différents régimes de déformation et de mouvement qui interviennent successivement au cours du temps et qui s'expliquent par l'apparition successive de différents états. Ainsi le comportement est relativement simple dans chacun de ces domaines si on le rapporte à des états différents, alors qu'une représentation qui ne ferait intervenir que des modèles comportant des ressorts (élasticité) et des pistons amortisseurs (plasticité et viscosité) ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble du comportement.

Tout cela constitue un ensemble de faits dont l'étude systématique n'est qu'à ses débuts, mais qui permet de dégager

déjà des analogies et parfois des identités dans le comportement rhéologique de systèmes en apparence aussi différents que les couches superficielles, les solutions colloïdales ou les fibres de hauts-polymères.

BIBLIOGRAPHIE

(1) M. Smoluchowski. — *Z. Phys. Chem.*, 1918, **92**, 129.
(2) S. G. Mason. — Tappi, 1950, **33**, 440.
R. St. Y. Manley et S. G. Mason. — *J. Coll. Sci.*, 1952, **7**, 354.
(3) M. Joly. — *Koll. Zeit.*, 1952, **126**, 35.
(4) M. Joly. — *Koll. Zeit.*, 1956, **145**, 65.
(5) D. G. Dervichian, M. Joly et R. S. Titchen. — *Koll. zeit.*, 1954, **136**, 6.
(6) M. Joly et E. Barbu. — *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1950, **32**, 908.
(7) M. Joly. — *Comptes rendus de la 2e Réunion de Chimie physique*, Paris, 1952.
(8) D. G. Dervichian. — *Koll. Zeit.*, 1952, **126**, 15.
(9) F. H. Müller et K. Huff. — *Koll. Zeit.*, 1952, **129**, 49.
(10) F. H. Müller. — *Koll. Zeit.*, 1952, **126**, 65.
(11) V. R. Gray. — *Nature*, 1949, **164**, 584.

Séance du 8 février 1956.

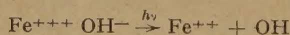
Lefort M. et Douzou P. — **Oxydation photochimique des ions ferreux.**

On a mesuré les rendements initiaux à différents pH de la réaction photochimique $Fe^{++}(H_2O) \xrightarrow{h\nu} Fe^{+++}\ (H_2O^-)$ initiée par la raie 2 537 Å de l'arc à mercure.

Les valeurs de ces rendements ne varient pas en fonction du pH entre 0 et 2, ce qui semble écarter l'hypothèse formulée par d'autres auteurs selon laquelle l'hydrogène atomique, au lieu de réduire les ions Fe^{+++}, conduirait, en milieu acide, à l'ion radical H_2^+ capable d'oxyder d'autres ions ferreux.

Les expériences faites avec un mélange de Fe^{+++} et d'acrylonitrile montrent également que la capture des atomes H par le monomère supprime la réaction inverse de réduction $Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^+$ sans qu'on ait à envisager l'intervention de H_2^+.

Par contre, le monomère capteur de radicaux OH permet d'observer la réaction photochimique inverse.



$$Fe^{+++}\ OH^- \xrightarrow{h\nu} Fe^{++} + OH$$

en supprimant la réoxydation rapide des ions ferreux par le radical OH ainsi formé.

On envisage comment ces résultats apportent des renseignements pour le mécanisme radicalaire des effets radiochimiques.

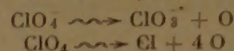
Cottin M. — **Action du rayonnement γ du radiocobalt sur les solutions concentrées d'acide perchlorique.**

L'action directe des rayons γ de ^{60}Co sur les solutions concentrées d'acide perchlorique produit, outre des ions ClO_3^- déjà signalés par Milling, Stein et Weiss (1), des ions Cl^-. Ces deux produits sont formés proportionnellement à la dose absorbée et à la concentration initiale de $HClO_4$ pour des valeurs inférieures à 4 M. Pour des concentrations supérieures, des quantités importantes de Cl_2 et de ClO_2 sont produites par la réaction secondaire



$$2ClO_3^- + 2Cl^- + 4H^+ \rightarrow Cl_2 + 2ClO_2 + 2H_2O.$$

En absence d'air on détecte de plus H_2, O_2 et H_2O_2. La production d'hydrogène est attribuée à la réaction moléculaire ($2H_2O \rightsquigarrow H_2 + H_2O_2$). Elle est protégée des réactions habituelles de décomposition par les ions Cl^- formés au cours de l'irradiation. Les atomes d'oxygène produits lors de la formation de ClO_3^- et Cl^-



$$ClO_4^- \rightsquigarrow ClO_3^- + O$$
$$ClO_4^- \rightsquigarrow Cl + 4\ O$$

peuvent soit réagir avec les molécules d'eau pour produire de l'eau oxygénée soit former de l'oxygène moléculaire.

Les rendements en ClO_3^- et Cl^-, observés lors de l'irradiation de solution concentrées de $NaClO_4$, sont à concentration égale les mêmes qu'en milieu acide.

L'énergie nécessaire à la décomposition d'un ion ClO_4^- est de 25 éV environ.

Un article plus détaillé sera publié ultérieurement au *Journal de Chimie Physique*.

(1) B. Milling, G. Stein et J. Weiss. — *Nature*, 1952, **170**, 710.

Séance du 22 février 1956.

de Bernard L. — **Aires moléculaires partielles dans les couches minces.**

Les isothermes de compression des couches mixtes obtenues à partir d'une série de mélanges de deux composés à chaînes longues (acide myristique et trimyristine) ont été tracées toutes à une même température. Lorsque la composition de la couche mixte varie de façon continue, son aire spécifique varie de façon discontinue. Il se produit en fait des changements d'états. Les états, solide, mésomorphe, liquide et gazeux se succèdent dans cet ordre, quand, faisant varier la composition, on passe progressivement de la trimyristine pure à l'acide myristique pur.

Si l'on envisage dans ces différents mélanges l'aire moyenne par chaîne hydrocarbonée, on constate que les valeurs de l'aire moyenne qui caractérisent les changements d'états observés dans les mélanges sont les mêmes que celles qui caractérisent les changements d'états des corps purs obtenus cette fois en faisant varier la température. La considération des aires partielles dans ces différents mélanges permet de montrer que pour tous les états condensés (aire par chaîne 38 Å^2) l'aire revenant à l'une des chaînes de la trimyristine est égale à l'aire de la chaîne de l'acide myristique; l'aire moyenne par chaîne dans le mélange est alors égale à l'aire vraie.

Barbu E. et Joly M. — **Propriétés des particules d'acide desoxyribonucléique en solution.**

L'acide desoxyribonucléïque (ADN) est extrait du thymus de veau par la méthode de Schwander et Signer et fractionné par une méthode de dissolution progessive dans NaCl M du précipité obtenu par l'alcool.

Les propriétés de l'ellipsoïde allongé hydrodynamiquement équivalent aux particules d'ADN en solution diluée sont étudiées par biréfringence d'écoulement, viscosité et absorption U V., en fonction de la concentration, de la température, de la pression, du traitement mécanique, du pH et de la force

ionique. On détermine en particulier la longueur des particules les plus fréquentes l_f, le taux de polydispersion π et l'anisotropie propre A des particules de chaque solution.

Les solutions diluées d'ADN sont toujours fortement polydispersées. En outre, pour chaque fraction, les l_f peuvent prendre des valeurs très diverses lorsque changent les conditions. Leur distribution n'est ni uniforme ni continue; elle présente des valeurs préférentielles qui dépendent de la fraction étudiée, les particules les plus grandes correspondant aux fractions les moins solubles.

Le comportement en fonction de la concentration dépend de la fraction considérée. Dans le cas des fractions les plus solubles, on montre que la dilution provoque la dissociation des particules en particules beaucoup plus petites sans qu'il y ait toutefois changement notable du rapport des axes de l'ellipsoïde équivalent. Dans le cas des fractions les moins solubles, il n'y a pas dissociation par dilution, mais au contraire étirement des particules, vraisemblablement par effet de charge. On observe parfois la superposition des deux processus. La dilution semble également accompagnée d'une augmentation du volume spécifique de l'ADN.

Le chauffage modéré accroît la dissociation des particules dissociables par dilution. Par contre, pour les fractions stables, il faut un chauffage intense ($> 80°$) et assez prolongé pour entraîner une modification appréciable des particules. De plus, lorsqu'on chauffe par exemple à 100°, on constate que certaines particules subsistent sans changement tandis que les autres sont modifiées de façon telle qu'elles n'interviennent pratiquement plus pour la biréfringence d'écoulement et la viscosité.

Un comportement analogue est observé lorsque les solutions sont soumises à des gradients de vitesse très élevés, les particules qui restent intactes le plus longtemps étant celles qui étaient initialement les plus grandes. L'effet du cisaillement aussi bien que celui du chauffage semble donc être un effet de tout ou rien.

L'action des variations de pH n'est importante que pour $pH < 3$ et $pH > 11$. Il y a alors dégradation progressive de l'ADN.

L'effet des variations de force ionique présente une mauvaise reproductibilité et est difficilement interprétable.

On insiste sur la nécessité de perfectionner l'étude physicochimique des ADN avant d'entreprendre valablement l'interprétation de leurs propriétés biologiques.

SECTION MÉDITERRANÉENNE

Séance d'inauguration du 12 mars 1956 à Montpellier.

L'inauguration de la Section méditerranéenne de la Société de Chimie Physique s'est faite à Montpellier, le 12 mars 1956, sous la présidence de M. P. Laffitte, professeur à la Sorbonne, président de la Société de Chimie Physique.

M. Laffitte était assisté des membres du bureau de la Section méditerranéenne: MM. J. Salvinien (président), E. Calvet (premier vice-président), R. Marignan (second vice-président).

M. Mathias, Doyen de la Faculté des Sciences, souhaite la bienvenue à M. le Professeur Laffitte et se félicite de la création de la Section de Chimie Physique qui ne peut que resserrer les liens déjà très cordiaux entre les universités de Marseille et de Montpellier.

M. Laffitte remercie M. le Doyen Mathias et fait remarquer que la Section méditerranéenne est la première création provinciale de la Société de Chimie Physique.

Il donne ensuite la parole aux conférenciers dont le but est de résumer les activités de leurs laboratoires dans le domaine de la physico-chimie.

M. Huguet, chef de travaux à la Faculté de Pharmacie de Montpellier (Laboratoire de M. le Professeur Monnier).

Applications de la chromatographie de partage, à une ou à deux dimensions sur papier, à l'étude métabolique des protéines et des glucides, ainsi qu'à la détermination de la répartition des amino-acides dans la molécule de la caséine, de la sérum-albumine et de l'hémoglobine.

M. Carpéni, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

Structure des solutions aqueuses par les techniques électrométrique et spectrographiques visible et UV.; les données obtenues sont complétées par la détermination du rôle de l'eau sans les sels hydratés (isohydriques ou non).

M. Jaulmes, professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Distillation des solutions diluées; ses applications en analyse; étude des colonnes rectificatrices. Recherches sur l'alcoométrie et la mesure de l'extrait sec des liquides biologiques.

M. Calvet, professeur à la Faculté des Sciences de Marseille.

Études interférométriques de la diffusion verticale dans les liquides. Études thermochimiques et thermocinétiques.

M. Vieles, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Dosage conductimétrique séparé des fonctions aminées et carboxylées des aminoacides; applications diverses.

M. Dolique, professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Pyrolyse des sels; mesure de leurs solubilités. Études des solutions aqueuses de mélanges salins; étude particulière des sels basiques. Rhéologie.

M. Jullien, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Montpellier (Laboratoire de M. le Professeur Mousseron).

Étude quantitative de la réactivité. Travaux en cours: cinétique de solvolyse d'halogénures, d'halohydrines, d'époxydes; cinétique de fixation de H CN sur les cétones. Analyse conformationnelle.

MM. Benezech, professeur à la Faculté de Médecine de Montpellier et Magnan de Bornier, stagiaire de recherches au C.N.R.S. résument l'activité de leur laboratoire et de celui de M. le Professeur Cristol.

Laboratoire de M. le Professeur Cristol: Cinétique de quelques réactions de désamination. Conductibilité du plasma et du liquide céphalo-rachidien.

Laboratoire de M. le Professeur Benezech: Étude des facteurs physiques de la sédimentation globulaire. Conditions de déshydratation par la chaleur des protéines (en particulier de l'apoferritine).

M. Casadevall, chef de travaux à la Faculté des Sciences de Montpellier (Laboratoire de M[lle] le Professeur Cauquil).

Mesures des moments dipolaires de molécules organiques; leur utilisation a des problèmes de stéréochimie. Normalisation des méthodes de mesure et de calcul; problèmes posés par les solvants.

M. Marignan, professeur à la Faculté de Pharmacie de Montpellier.

Utilisation des radiotraceurs pour l'étude de la perméabilité des membranes et de la diffusion dans des milieux divers.

M. Salvinien, professeur à la Faculté des Sciences de Montpellier.

Diffusion dans les liquides et dans les gels. Étude des ions complexes et des macro-ions en solution. Cas particulier des protéines.

N° 51. — SUR CERTAINS CARACTERES DE LA POLYMÉRISATION RADIOCHIMIQUE DE L'ACRYLONITRILE

I. — Variation de la vitesse globale et des masses moléculaires en fonction de l'intensité,

par Mmes A. PREVOT-BERNAS et J. SEBBAN-DANON

[*Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris.*]

(Manuscrit reçu le 15.1.56.*)*

La polymérisation en masse de l'acrylonitrile, où le polymère précipite dans son propre monomère, présente certaines anomalies par rapport aux polymérisations classiques en phase homogène.

On observe en effet une période d'accélération au début de la réaction, une relation anormale entre la vitesse globale et la vitesse d'amorçage, et des post-effets très notables.

Divers auteurs ont déjà étudié ces anomalies en proposant soit une explication qualitative [1, 2, 3], soit un schéma quantitatif [4,5,6]. Nous discuterons plus loin dans quelle mesure les schémas cinétiques proposés peuvent rendre compte des résultats expérimentaux.

Dans le cas d'une polymérisation amorcée par rayons γ, nous nous sommes, pour notre part, attachées à préciser la loi qui relie la vitesse globale V_G à l'intensité I du rayonnement pour différents degrés d'avancement de la réaction.

Nous avons également estimé la constante de transfert de l'acrylonitrile.

Conditions expérimentales.

Les sources utilisées ont été : une source de radium de 275 mc (0,39 r/mn $< I <$ 5,45 r/mn) et une source de ^{60}Co de 25 curies environ (10 r/mn $< I <$ 505 r/mn). La dosimétrie effectuée au sulfate ferreux est basée sur un rendement d'oxydation

$$G_{Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}} = 15{,}5.$$

Le monomère, séché et purifié par 2 distillations fractionnées à pression atmosphérique, était finalement distillé sous vide et les ampoules d'irradiation remplies et scellées suivant un mode opératoire déjà décrit [7]. La polymérisation était conduite à 20° C et sa progression était suivie par dilatométrie à 20° C également. Le degré de conversion final a été vérifié par pesée du polymère sec. Les mesures de viscosités ont été conduites à 25° C sur des solutions dans la diméthylformamide, à l'aide d'un viscosimètre de type UBBELHODE.

On a déterminé pour chaque polymère les viscosités relatives η_{rel} de 4 ou 5 solutions de concentrations différentes (de 2 à 0,5 g/l) et obtenu la viscosité limite par extrapolation à une dilution infinie de

$$\frac{\log_e \eta_{rel}}{c}$$

Résultats.

1. *Les résultats relatifs aux vitesses* sont rassemblés dans le tableau I, V_G désignant les vitesses « stationnaires » exprimées en conversion %, pour 10 h d'irradiation.

TABLEAU I

$I_{r/mn}$	$V_{G(\%/10^h)}$	V_G^2	I/V_G^2	I/V_G
0,39	0,17	0,0289	13,5	5,88
0,78	0,33	0,109	7,15	3,03
1,15	0,42	0,176	6,52	2,38
2,3	0,67	0,449	5,12	1,493
5,45	1,375	1,89	2,88	0,728
8,85	1,9	3,61	2,45	0,526
30,4	5,9	34,8	0,874	0,169
88,5	13,8	190,5	0,464	0,0725
271	34,0	1155	0,235	0,0294
485	54,0	2915	0,1665	0,0185

La variation de V_G en fonction de I, en coordonnées logarithmiques, est représentée par une droite de pente $n = 0{,}80$ (figure 1) tandis que si on

considère la variation des vitesses initiales, on trouve $n = 0{,}79$.

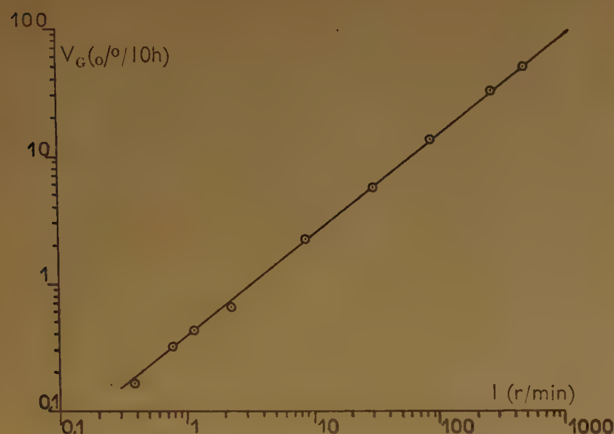


Fig. 1. — Vitesse de polymérisation en fonction de l'intensité.

L'écart obtenu n'est pas significatif mais du même ordre que l'incertitude dans la détermination de la pente. On peut donc dire que la vitesse globale est liée à la vitesse d'amorçage par une loi :

$$V_G = K\, I^{0,8}$$

Dans le domaine d'intensités exploré on ne note pas de variation de l'exposant n.

2. *Estimation de la constante de transfert* C_{tr}.

Les masses moléculaires moyennes en nombre ont été calculées à partir des viscosités intrinsèques. La relation de Houtz (8) établie par mesures osmométriques sur des polymères *fractionnés* :

$$[\eta] = 1{,}75 \cdot 10^{-3}\, \overline{P_n}^{\,0,66}$$

donne les valeurs $\overline{P_n}$ et $\overline{DP}^1$ portées dans les colonnes 4 et 5 du tableau II.

Récemment, Cleland et Stockmayer (9) ont étudié par diffusion de la lumière des polymères *non fractionnés* obtenus à faibles degrés de conversion. Ils ont ainsi établi la relation :

$$[\eta] = 2{,}33 \cdot 10^{-4}\, \overline{P_w}^{\,0,75}$$

Les conditions expérimentales de ces derniers auteurs sont identiques aux nôtres. Cependant la relation écrite fournit une masse moléculaire moyenne *en poids* et pour passer à la masse moléculaire moyenne *en nombre* P_n, il faut supposer une distribution classique des masses moléculaires auquel cas :

$$\overline{P_w} = 2\,\overline{P_n}$$

Les valeurs ainsi calculées pour $\overline{P_n}$ et $\overline{DP}^1$ sont assemblées dans les colonnes 6 et 7 du tableau II

TABLEAU II.

$I_{r/mn}$	$I^{0,2}$	$[\eta]$	$P_n(8)$	$1/\overline{DP}$ (8)	P_n (9)	$1/\overline{DP}$ (9)
0,39	0,828	13,5	$7{,}75.10^5$	$6{,}85.10^{-5}$	$11{,}2.10^5$	$4{,}73.10^{-5}$
0,78	0,95	13,35	7,62	6,95	11,04	4,81
1,15	1,03	13,0	7,32	7,24	10,65	4,97
2,3	1,18	12,45	6,85	7,75	10,05	5,28
5,45	1,40	11,3	5,95	8,93	8,83	6,0
8,85	1,55	10,6	5,50	9,64	8,11	6,54
30,4	1,98	9,75	4,80	11,05	7,23	7,33
88,5	2,45	8,8	4,20	12,0	6,35	8,34
271	3,07	7,8	3,50	15,15	5,38	9,85

Une valeur comprise entre 0,7 et 0,8 semble assez générale, indépendante du degré d'avancement de la réaction et du mode d'amorçage. Thomas et Pellon (5) trouvent pour un amorçage par l'azobisisobutyronitrile $n = 0{,}82$ et par le peroxyde de benzoyle $n = 0{,}75$. Berstein et coll. (4) qui ont défini leur vitesse de réaction comme un degré de conversion atteint pour une dose donnée, n'évaluent pas l'exposant n mais la courbe que publient les auteurs fournit une valeur d'environ 0,7 pour un amorçage par rayons γ.

Quel que soit le schéma cinétique susceptible de rendre compte de la polymérisation de l'acrylonitrile, le degré moyen de polymérisation DP_0, ou nombre moyen de maillons de la chaîne de polymère, est égal, en absence de transfert, au rapport de la vitesse globale à la vitesse d'amorçage soit $-\frac{dM}{dt}/V_a$. Comme $-\frac{dM}{dt}$ est proportionnel à $I^{0,8}$, $\frac{1}{DP_0}$ doit être proportionnel à $I^{0,2}$. Or, l'inverse du degré de polymérisation mesuré est égal à : $\frac{1}{DP} = \frac{1}{DP_0} + C_{tr}$.

L'extrapolation pour $I = 0$ de la courbe $\frac{1}{DP} = f(I^{0,2})$ fournit alors la constante de transfert de l'acrylonitrile à 20° C.

En utilisant la relation de HOUTZ, on obtient $C_{tr} = 3{,}5.10^{-5}$ (courbe A, fig. 2) tandis que la relation de CLELAND et STOCKMAYER conduit à $C_{tr} = 2{,}8.10^{-5}$ (courbe B, fig. 2).

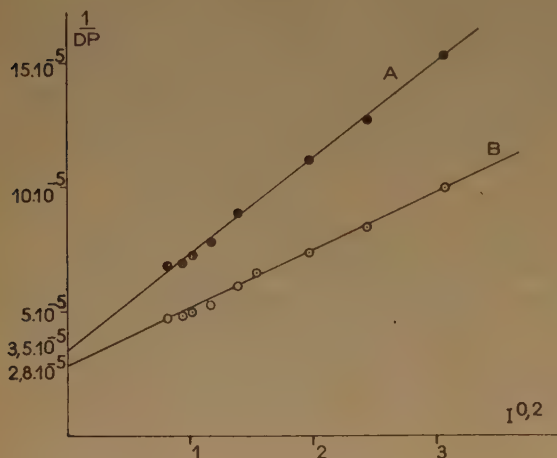


Fig. 2. — Constante de transfert de l'acrylonitrile.

Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celle déterminée par DAS et coll. [10]. Ces auteurs trouvent en effet, pour la polymérisation catalysée de l'acrylonitrile à 60° C, $C_{tr} = 2{,}6.10^{-5}$. (*)

Discussion.

En conclusion, il semble bien que la loi $V_G = K\, I^{0,7-0,8}$ soit caractéristique de la polymérisation de l'acrylonitrile en masse, indépendamment du degré d'avancement de la réaction, du mode et de la vitesse d'amorçage. Cette loi est d'ailleurs liée à la précipitation du polyacrylonitrile et on retrouve un exposant voisin de 0,5 si la réaction est conduite en solution homogène [11, 12, 13].

L'étude approfondie conduite par BAMFORD et JENKINS [1, 2, 11, 14] amène à l'interprétation qualitative que les radicaux peuvent être piégés par pelotonnement des macroradicaux et coalescence des particules de polymère.

Par la méthode de DPPH [10] et par résonance paramagnétique [12] ces auteurs ont estimé à 1 % la fraction de tous les radicaux produits qui deviennent occlus soit f_t. Ils calculent d'autre part que :

$$f_t = K^{1/n}\, V_G^{1-1/n}\, [R_t]/\Delta M$$

$[R_t]$ concentration finale des radicaux occlus
ΔM quantité de monomère polymérisé.

L'expérience montre que $[R_t]$ est proportionnel à V_G. f_t ne serait donc indépendant de la vitesse que si n était égal à 1/2.

En fait, si $n = 0{,}75$ f_t varie d'un facteur 5 quand V_G est multiplié par 10.

Il apparaît donc que :

1° f_t n'est pas constant mais que pour des vitesses plus élevées que celles utilisées par BAMFORD, f_t peut être sensiblement supérieur à 1 %.

2° Si la diminution de la constante de terminaison était seule responsable de l'augmentation de la vitesse observée au début de la réaction, cette accélération devrait se poursuivre au fur et à mesure que l'occlusion augmente, jusqu'à des degrés de conversion assez élevés pour que l'appauvrissement en monomère se répercute sur la vitesse. Or, dans la plupart de nos expériences, la vitesse est déjà constante vers 2 % de conversion. Il en est de même dans les observations de THOMAS et PELLON [5].

Deux tentatives ont été faites récemment pour rendre compte de la loi en $I^{0,7-0,8}$ par un autre mode de terminaison que la recombinaison bimoléculaire des chaînes.

THOMAS et PELLON [5] qui développent le schéma suggéré par BERSTEIN et coll. [4] ajoutent au schéma classique un terme de terminaison monomoléculaire par occlusion. Les équations aboutissent à une loi de la forme :

$$\frac{C}{V_G^2} = \alpha + \beta\left(\frac{1}{V_G}\right)$$

C : concentration en catalyseur
α, β : constantes.

alors que la loi expérimentale $V_G = K\, C^{0,75}$ peut s'écrire $\frac{C}{V_G^2} = K\left(\frac{1}{V_G}\right)^{\frac{2}{3}}$ où $\frac{1}{V_G}$ figure à la puissance 2/3.

Le schéma écrit par THOMAS et PELLON ne pourrait donc traduire qu'approximativement les résultats expérimentaux dans un domaine restreint.

Sur la figure 3 nous avons porté nos valeurs expérimentales sous la forme $\frac{I}{V_G^2} = f\left(\frac{1}{V_G}\right)$. On voit que dans le domaine exploré, une loi cinétique en $\frac{1}{V_G}$ ne peut pas cadrer avec nos observations.

(*) En cours de publication, nous avons eu connaissance d'une récente détermination, par des mesures osmométriques, de $[\eta] = f(\bar{P}_n)$ pour des polyacrylonitriles non fractionnés (15). Cette nouvelle relation conduit à $C_{tr}\ \lambda = 1{,}8\ .10^{-5}$.

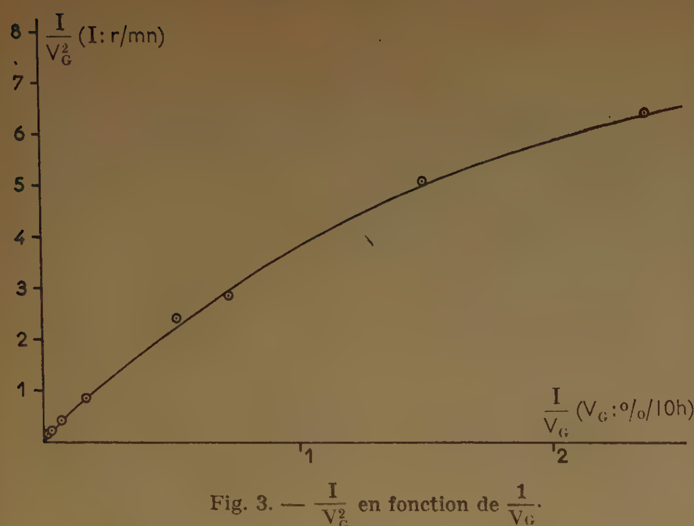


Fig. 3. — $\frac{I}{V_G^2}$ en fonction de $\frac{1}{V_G}$.

Une autre cinétique a été proposée par Durup et Magat ([6]) qui s'appuie sur une terminaison par radicaux primaires et un état non stationnaire pour les chaînes croissantes. Ce schéma rend compte en particulier de l'exposant 0,8 de l'intensité.

Cependant il prévoit que la relation $V_G = KI^{0,8}$ est valable quand le produit It varie de 1 à 16.

Or, si nous mesurons les degrés de conversion obtenus après un temps d'irradiation donné, c'est-à-dire en tenant compte de la période d'induction, la courbe $\log V_G = K \log I$ est linéaire avec une pente de 0,86 dans un domaine d'intensité de 1 à 1 000 (fig. 4).

L'application de la cinétique suggérée par Durup et Magat à d'autres résultats expérimentaux sera discutée dans des articles ultérieurs de cette série.

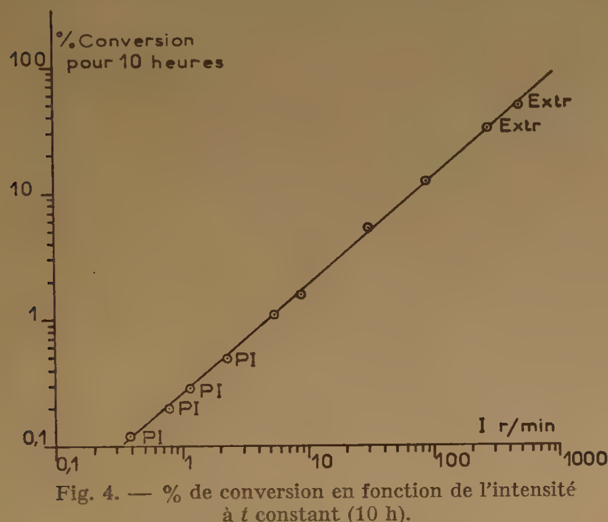


Fig. 4. — % de conversion en fonction de l'intensité à t constant (10 h).

PI : la durée de la période d'induction est supérieure à 10 h.
Extr : la réaction a été arrêtée avant 10 h. d'irradiation.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Ch. Bamford et W. G. Barb, A. D. Jenkins. — *Nature*, 1952, **169**, 1044.
(2) Ch. Bamford et A. D. Jenkins. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1953, **216**, 515.
(3) A. Prévot-Bernas. — *C. R.*, 1953, **237**, 1682.
(4) I. A. Bernstein et coll. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1303.
(5) W. M. Thomas et J. J. Pellon. — *J. Polym. Sci.*, 1954, **13**, 329.
(6) J. Durup et M. Magat. — *J. Polym. Sci.*, 1955, **XVIII**, 586.
(7) A. Chapiro. — *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 747.
(8) R. C. Houtz. — *Text. Res. J.*, 1950, **20**, 786.
(9) R. L. Cleland et W. H. Stockmayer. — *J. Polym. Sci.*, 1955, **XVII**, 473.
(10) S. K. Das, S. R. Chatterjee et S. R. Palit. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1955, **227**, 252.
(11) C. H. Bamford et A. D. Jenkins. — *Proc. Roy. Soc. A*, 1955, **228**, 220.
(12) R. Bensasson et A. Prévot-Bernas. — *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 93.
(13) Thomas, Gleason et Pellon. — *J. Polym. Sci.*, 1955 **XVII**, 275.
(14) Bamford et coll. — *Nature*, 1955, **175**, 894.
(15) Onyon P.F. — *Trans. Far. Soc.* 1956, **52**, 80.

N° 52. — ÉTUDE DU COMPORTEMENT ACIDO-BASIQUE DE LA GÉLATINE,

par Serge COMBET

[*Faculté des Sciences de Montpellier, Institut de Chimie.*]

(*Manuscrit reçu le* 12.1.1956.)

SOMMAIRE

En vue d'étudier les interactions de cette protéine avec certains ions simples, le comportement acido-basique de la gélatine a été étudié par titrage électrométrique. La théorie de la dissociation d'un poly-électrolyte établie pour une molécule à symétrie sphérique a été appliquée avec succès. La détermination des paramètres décrivant les groupes ionogènes de la gélatine a été faite par une méthode graphique. La détermination rapide des enthalpies d'ionisation a fourni des résultats comparables aux précédents. Les données analytiques de la littérature sont incomplètes et ne permettent pas de confrontation utile.

En vue de rechercher l'explication de certains phénomènes ([3]), nous avons été conduits à préciser quelques aspects du comportement physico-chimique de la gélatine en solution. Dans les solutions d'électrolytes simples, les propriétés thermodynamiques des ions dépendent de la distribution du potentiel autour d'eux ou encore généralement de la force ionique, si les solutions ne sont pas trop concentrées. Si la solution contient aussi une protéine qui constitue un macro-ion polyvalent, il est évident que son influence sur l'activité des ions simples peut être considérable. Cependant, il est impossible de calculer à priori une force ionique pour la solution car les charges des macro-ions, à cause de leur éloignement mutuel, ne peuvent intervenir en totalité comme les deux charges de l'ion bivalent simple SO_4^{--}. Néanmoins, le nombre de charges portées par la protéine intervient dans la modification du coefficient d'activité des ions ordinaires. Quand, de plus, certains des systèmes ioniques mis en solution constituent des couples acide-base de force non négligeable, il y a interaction entre ceux-ci et la dissociation des divers groupes ionogènes de la protéine. Il est donc nécessaire pour examiner de tels systèmes de pouvoir connaître quelques caractéristiques électrochimiques de la gélatine.

Le but de ce travail est de déterminer les proportions des divers groupements, dont la nature est par ailleurs connue d'après des études sur d'autres protéines, et de donner les constantes des équilibres acide-base auxquels ils participent. Schématiquement, on effectue un titrage de la gélatine par un acide (ou une base), titrage au cours duquel se dissocient successivement les divers types de groupements acides latéraux ou terminaux; on analyse ensuite cette courbe de titrage pour en séparer les diverses constantes.

Une analyse par titrage de la gélatine a déjà été donnée ([27]). La méthode de calculs par approximations est longue et pénible. Elle ne permet pas de voir directement avec quelle précision les grandeurs expérimentales sont décrites par les équilibres donnés. Enfin l'auteur arrive à un résultat négatif pour l'identification des pK calculés et des groupes connus de la gélatine. Dans l'assimilation mathématique d'une solution de protéine à un mélange approprié d'acides monovalents, « il y a une latitude considérable dans le choix du nombre des acides différents qui seront utilisés, les proportions dans lesquelles ils seront mélangés et les constantes de dissociation qui leur seront attribuées. Le choix fait lors d'une reconstruction de courbe de dissociation n'est pas nécessairement en relation avec les groupes ionisables sur la protéine » ([28]).

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Le titrage est effectué par addition de base à un sol acidifié de gélatine environ 5 % dans NO_3K 0,5 *m.* Il est suivi potentiométriquement par un montage à électrode de verre. La solution est constamment agitée, maintenue sous azote et à température constante (25 ± 0,1° en général). Le solvant utilisé est le nitrate de potassium 0,5 *m.* de préférence à l'eau pure car on peut penser que dans un tel milieu la force ionique est peu modifiée par la présence de la protéine ([1, 2, 15]). On effectue ainsi un titrage à force ionique approximativement constante. Enfin ce dernier est effectué à partir d'une solution de gélatine amenée à un pH assez bas par une quantité connue d'acide : ce procédé permet de couvrir en une seule opération les deux versants du point iso-ionique.

a) Gélatine.

Nous avons utilisé la même gélatine que dans un travail antérieur (3). Cette gélatine, qui contenait de faibles quantités de sels minéraux, a été purifiée par auto-dialyse puis électrodialysée : 20 g de gélatine sont mis à dialyser dans 2 litres d'eau distillée maintenue à une température inférieure à 5° C et renouvelée chaque 24 h. Dans ces conditions, il suffit de 4 jours de dialyse. La gélatine gonflée est fondue au bain-marie, filtrée, puis placée dans un électrodialyseur à membranes de cellophane. La conductivité est assez faible pour que l'échauffement dû à l'effet Joule soit insuffisant pour dégrader la protéine. En fin d'opération, la tension aux bornes de l'électrodialyseur atteint 600 V, l'intensité n'est plus que de 6 à 8 mA. Le gel est sorti, fondu, refroidi et découpé en feuilles mises à sécher à l'air libre, sur un tamis inattaquable. Les pertes en gélatine sont négligeables. L'humidité du produit a été déterminée par dessiccation dans un appareil de ABDERHALDEN sous une pression de 18 mm de mercure et à 78° C en présence de P_2O_5. Divers travaux montrent en effet qu'une partie de l'eau enlevée à la gélatine à des températures supérieures à 80° C n'est plus simplement de l'eau d'imbibition mais plutôt de l'eau liée à la structure même de la protéine (4, 5, 6). Ainsi déterminée, l'humidité de la gélatine séchée à l'air utilisée est de 14,0 %. Les solutions sont préparées par gonflement de 5,00 g de cette gélatine dans 100 cm³ de solvant puis fusion à 40° C et conservation en glacière. Pour un titrage, on utilise 50 cm³ de ce sol. La gélatine purifiée ne laisse pratiquement pas de cendres, il est impossible de déceler la présence d'ions chlorures. Elle est iso-ionique (7); le pH d'un sol à 1 % dans l'eau est sensiblement 5,00.

b) Réactifs utilisés.

La solution 0,5 m de NO_3K est préparée par pesée du sel pur « pour analyses » séché à l'étuve. La solution de SO_4H_2 est obtenue par dilution de l'acide pur distillé et étalonnage par gravimétrie. La base utilisée est la potasse pure « pour analyses » dosée par SO_4H_2 au cours même des titrages de gélatine. Cette solution a été légèrement barytée de façon à ne pas avoir de carbonate en solution, étant donné que les fonctions acides à titrer sont faibles. L'eau employée est bidistillée.

c) Détermination du pH.

Le pH est mesuré avec la pile : électrode de verre/solution étudiée/électrode au calomel saturée, dont la force électromotrice E est lue sur un potentiomètre à lampe électromètre. La cellule de mesure est immergée dans un thermostat. La linéarité de la fonction E = *f* (pH) est vérifiée sur 4 solutions étalons. Leur préparation et la valeur du pH adoptée pour chacune d'entre elles sont celles préconisées par M. DOLE (8) et d'autres auteurs (9,10,11,12), de préférence à celles de G.C. MANOV (13). Comme l'indiquent les résultats portés dans le tableau I, la linéarité est assurée à 0,01 unité près sauf pour le pH le plus élevé, à 35° C, où peut commencer à se manifester l'erreur de sodium (14).

TABLEAU I

Température	Phtalate acide de potassium	HCl 0,1 *m*	$PO_4H_2K + PO_4H_2Na_2$	Borax	
25° C	4,005	1,085	6,855	9,180	pH étalon
	4,00	1,08	6,86	9,17	pH lu
35° C	4,02	1,08	6,84	9,07	pH étalon
	4,02	1,08	6,84	8,98	pH lu

RÉSULTATS DES TITRAGES A 25°C

Plusieurs séries de déterminations ont été effectuées. Un exemple est donné dans le tableau II où V_1 et V_2 désignent les volumes de potasse de concentration m molg/l versés pour atteindre le pH indiqué, respectivement dans la solution d'acide et dans le mélange gélatine-acide. Ces données suffisent au calcul du nombre de protons combinés ou enlevés à 1 g de gélatine iso-électrique sèche (n_{H^+}). Pour cela il faut déterminer la variation de concentration des protons quand 1 g de gélatine est ajouté à la solution acide. Avec certaines précautions (8), la mesure du pH donne la variation de l'activité du proton. En solutions aqueuses de sels ordinaires, il est facile

de relier les variations de a_{H^+} à celles de c_{H^+} en calculant le coefficient d'activité γ_{H^+} si les concentrations sont inférieurs à 0,1 [16]. Mais la présence dans la solution de macro-ions polyvalents modifie le potentiel électrostatique en un point de la solution et ce dernier ne peut être calculé que pour des ions de géométrie connue et particulièrement simple [17]. Ce n'est en général pas le cas pour les protéines. Il faut donc supposer que l'addition de protéine ne modifie pas le coefficient γ_{H^+}. Ceci n'est certainement pas exact d'après les travaux sur les polyélectrolytes [18] et les ions dipolaires [19] mais on a constaté que cette hypothèse simple conduit à des résultats cohérents, même lorsque les concentrations de la protéine et de l'acide varient dans de larges limites [20] et plus spécialement en présence d'électrolytes simples augmentant la force ionique de la solution et avec des concentrations modérées en protéine [21]. Dans ce dernier cas d'ailleurs, on peut admettre qu'une fraction minime des ions simples suffit à procurer à l'ion polyvalent son atmosphère ionique qui le neutralise vis-à-vis du reste de la solution (« effet d'écran ») [22]. Enfin la présence de gélatine n'entache pas d'erreur la mesure du pH par modification sensible du potentiel de jonction, d'une part parce que la mobilité de la protéine est très faible et diminue encore en présence de sels indifférents [23] et d'autre part parce que, comme Hitchcock [4] en fournit la preuve expérimentale, les résultats sont identiques avec une pile sans jonction et une pile à jonction classique au chlorure de potassium saturé.

Diverses méthodes pour calculer n_{H^+}, nombre de protons fixés à 1 g de gélatine iso-ionique, ont été proposées [4, 24]. Notre calcul permet de ne considérer le pH que comme un coefficient d'acidité [8] et n'introduit pas d'hypothèses supplémentaires.

TABLEAU II

Titrage A. — Conditions :
$t = 25$ °C, $V = 60$ cm³, $m = 0{,}890$, $G = 2{,}08$ g.

pH	V_2 cm³	V_1 cm³	n_{H^+} 10^5	pH	V_2 cm³	V_1 cm³	n_{H^+} 10^5
1,60	0,38	2,46	93,3	6,00	5,82	5,46	— 15,4
1,80	1,35	3,40	90,8	6,50	5,89	5,46	— 18,4
2,00	2,00	4,16	94,2	7,00	5,93	5,46	— 20,1
2,20	2,44	4,61	94,2	7,50	5,96	5,46	— 21,4
2,40	2,75	4,90	93	8,00	5,99	5,46	— 22,7
3,00	3,32	5,30	85	9,00	6,10	5,47	— 27
3,50	3,75	5,42	71,5	10,00	6,50	5,48	— 43,6
4,00	4,31	5,44	48,4	10,80	7,10	5,76	— 57,3
5,00	5,45	5,45	0	11,0	7,37	5,96	— 61

Les dosages étant faits par retour, V_0 désigne le volume de base de concentration m à verser dans V cm³ de solvant acidifié pour atteindre pH 7,0.

Pour atteindre un pH donné, il faut V_2 cm³ de base pour V cm³ de solution de gélatine acidifiée et V_1 cm³ pour V cm³ de solvant acidifié par la même quantité d'acide sulfurique. Si le volume total de cette dernière solution avait été $V + V_2$ au lieu de $V + V_1$, il aurait nécessité :

$$V'_1 = V_0 - (V_0 - V_1)\,\frac{V + V_2}{V + V_1}$$

Cette correction n'est importante que dans la partie acide des dosages. La consommation de protons par les G grammes de gélatine en solution est donc de :

$$[(V_0 - V_1) - (V_0 - V'_1)] \cdot m \cdot 10^{-3} = (V'_1 - V_2) \cdot m \cdot 10^{-3} \text{ ion-}g.$$

On en déduit la valeur de n_{H^+}.

$$n_{H^+} = \frac{V'_1 - V_2}{G} \cdot m \cdot 10^{-3}\ ,$$

La valeur de G a été calculée en prenant le volume partiel spécifique de la gélatine égal à 0,74 [38].

Les résultats de plusieurs titrages ont été reportés sur la figure 1. Un maximum de combinaison apparaît nettement malgré une certaine dispersion des résul-

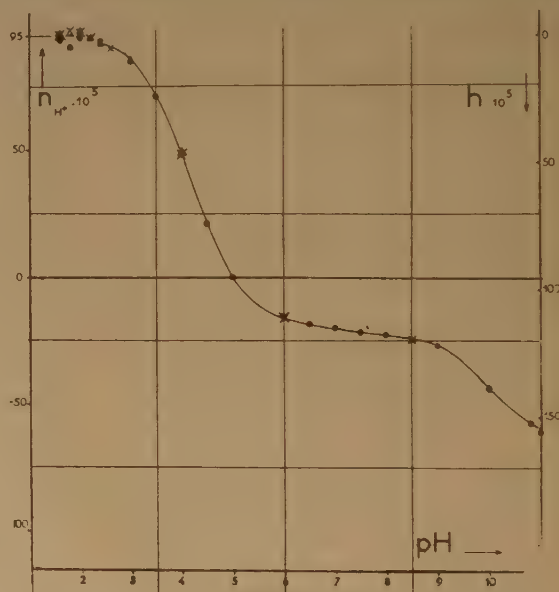


Fig. 1.

⊙ : titrage A $V_0 = 5{,}46$, $m = 0{,}890$
X : titrage B $V_0 = 8{,}62$, $m = 0{,}820$
Δ : titrage C $V_0 = 16{,}40$, $m = 0{,}890$

tats expérimentaux dans cette zone. Cette dispersion est normale vu la faible quantité d'acide combinée à la gélatine par rapport à celle d'acide libre. La valeur maximale de n_{H^+} est de 95.10^{-5} ion-g ($\pm$ 1.10^{-5}). Les mesures de pH sont reproductibles et cohérentes

dans tout le domaine où le pH reste inférieur à 10,5 environ. Pour des pH plus élevés, on constate une dérive de la F.e.m. Notre dispositif de mesure ne nous permet donc pas d'espérer approcher le maximum de dissociation de H^+ (valeurs négatives de n_{H^+}).

Notons à ce propos un fait intéressant dont nous ne pouvons donner d'explication. L'erreur de potassium, qui pour l'électrode utilisée se manifeste au delà de pH 10,5 à 25° C, est bien plus faible dans la solution contenant la gélatine. En effet, à partir de pH 11, d'après les titrages, le nombre de protons dissociés paraît décroître quand le pH augmente, parce que l'erreur négative sur le pH est bien plus élevée dans la solution dépourvue de protéine. Pour des raisons identiques, nous avons limité nos recherches à 35° C vers pH 9.

Nous avons rassemblé dans le tableau III quelques résultats antérieurs concernant la valeur maximale de n_{H^+} (*).

TABLEAU III

Auteurs	Valeur maximale trouvée pour $n_{H^+} \cdot 10^5$	Références
HITCHCOCK	95,8 et 96	4
LICHTENSTEIN	86 et 87	25
BLASEL et MATULA.	92	26
ROUSSELOT	81 et 105	27

ANALYSE DES COURBES DE TITRAGE

Les protéines portent des groupements ionisables acides et basiques provenant des acides aminés qui les constituent. Ces groupements sont en petit nombre et se retrouvent, en proportions diverses, dans toutes les protéines. Leurs constantes de dissociation sont à peu près connues, donc aussi leurs zones de dissociation dans l'échelle des pH. Ces dernières peuvent se distinguer plus ou moins nettement dans les courbes de titrage et, parfois, on s'est contenté de cette analyse sommaire des titrages [25]. Ces divers renseignements sont portés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Groupes	Origines	pK	Zone de dissociation approximative : pH
α-carboxyle	groupes terminaux	3,0- 3,2	de 2 à 6
Carboxyle	ac. aspartique	3,0- 4,7	
	ac. glutamique	4,4	
Imidazole	histine	6,0- 7,0	de 6 à 7,5
α-amino	groupes terminaux	7,6- 8,4	de 7 à 12
ε-amino	lysine	9,4-10,6	
Phénolique	tyrisone	9,8-10,4	
Sulfhydrique	cystéine	10	
Guanidine	arginine	11,6-12,6	au-dessus de 10

Etant donné le domaine de pH étudié et la très faible teneur de la gélatine en tyrosine et cystéine, on peut distinguer trois parties dans la courbe de titrage (fig. 1) : la partie carboxylique, la partie de l'imidazole et la zone amino. Il est possible d'analyser la courbe de titrage d'une façon plus précise et de calculer le nombre et les pK des divers groupes dont il vient d'être question. Dans ce but, il est commode de considérer l'état de la gélatine au pH le plus bas, c'est-à-dire à son maximum de combinaison avec le proton, comme état de référence et de compter les protons dissociés h à partir de cet état (ordonnées de droite de la fig. 1).

La théorie de la dissociation d'un acide polyvalent se trouve, sous des aspects différents, dans divers mémoires [28, 21, 24, 2, 30]. L'acide polyvalent P porte m groupes AH^+ identiques, de constante d'association intrinsèque k^o. Leur dissociation est différente de celle de m groupes AH^+ isolés 1 à 1 sur autant de molécules. Elle dépend de plusieurs facteurs. Tout d'abord, il est évident que la probabilité de fixation d'un proton sur l'ion polyvalent est fonction inverse du nombre de protons déjà fixés; de même la dissociation se fera d'autant plus facilement qu'il y aura plus de protons fixés (« facteur statistique »). De plus la molécule P possède une certaine répartition de charges qui définissent à sa surface un certain potentiel. La variation d'énergie libre dans le processus d'ionisation dépend évidemment de ce potentiel. Donc la constante k pour un nouvel ion venant se fixer dépend de la charge de la molécule P (« facteur électrostatique »). Chaque groupe qui se dissocie a donc une constante de dissociation différente de celle de ses prédécesseurs ou de ceux qui vont le suivre. Ce phénomène est bien connu en chimie : par exemple, les trois constantes de dissociation différentes de l'acide orthophosphorique.

(*) ROUSSELOT [27] donne une suite de 14 résultats trouvés dans la littérature d'où se dégage une valeur moyenne de $94{,}3 . 10^{-5}$.

Considérons une solution de P partiellement neutralisée :

a) Le facteur statistique est fourni par des considérations assez simples.

S'il y a déjà $(i-1)$ protons fixés sur l'ion $P^{(m-i+1)-}$, la constante d'association du $i^{\text{ème}}$ proton sera :

$$k_i = \frac{m-i+1}{i} \cdot k = \frac{(P^{(m-i)-})}{(P^{(m-i+1)-}) \cdot [H^+]} \qquad (1)$$

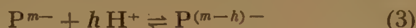
où les parenthèses désignent des concentrations, les crochets indiquent des activités.

k est la constante d'association des groupes AH^+ dans l'état actuel de la solution (en particulier force ionique).

Le calcul montre alors que le nombre moyen r de protons fixés par unité de concentration de P (par exemple : par gramme) est donné par l'équation (2)

$$r = \frac{m \cdot k \cdot [H^+]}{1 + k\,[H^+]} \qquad (2)$$

Cette équation a été établie pour un équilibre du type :



$$P^{m-} + h\,H^+ \rightleftharpoons P^{(m-h)-} \qquad (3)$$

mais il est facile de voir que la même expression (2) peut être obtenue en considérant qu'il y a dans la solution m groupes acides isolés avec l'équilibre simple :



$$A^- + H^+ \rightleftharpoons AH^+ \qquad (4)$$

Dans le premier cas, il y a coexistence d'ions $P^{(m-i)}$ avec des k_i individuels donnés par l'équation (1). Dans le deuxième, k est la constante que devrait avoir un acide monovalent, à la concentration totale m, pour donner une solution équivalente à celle considérée. Pratiquement c'est d'ailleurs la grandeur physique intéressante puisque l'on a à traiter de l'ensemble de la solution.

b) Facteur électrostatique. — Par suite des variations du potentiel à la surface de l'ion polyvalent, k n'aura pas la même valeur lors de la fixation de chaque ion. Cette constante comporte donc une contribution de l'énergie électrostatique nécessaire pour amener le proton de l'infini sur l'ion portant la charge z_p.

$$-\Delta F = kT \cdot \mathrm{Log}\, k = -\Delta F^0 - \Delta F_{\text{élect.}} \qquad (5)$$

On démontre [30] que pour des valeurs de m supérieures ou égales à 4, on a pratiquement :

$$\Delta F_{\text{élect.}} = 2\,kT \cdot w\, z_p \cdot z_{H^+} \qquad (6)$$

dans laquelle w est donné par la théorie de DEBYE et HUCKEL ($\varkappa$ étant la fonction habituelle de cette théorie), si la charge peut être considérée comme distribuée sur une sphère de rayon b avec un rayon d'approche minimum égal à a :

$$w = \frac{e^2}{2\,DkT}\left[\frac{1}{b} - \frac{\varkappa}{1+\varkappa a}\right] \qquad (7)$$

Des équations (5) et (6) on tire :

$$k = k^0\, e^{-2wz_p} \qquad (8)$$

où k^0 est la constante intrinsèque des groupes A. Pratiquement nous n'utiliserons que les constantes de dissociation K et K^0 et la variable $h = m - r$.

$$h = \frac{m \cdot K}{K + [H^+]} \qquad (2')$$

$$K = K^0 \cdot e^{2wz_p} \qquad (8')$$

La combinaison des équations (2′) et (8′) permet donc de calculer les courbes de titrage à condition de connaître K^0 et m, la charge z_p et la valeur de w. La charge est connue si aucun autre ion ne se combine à la protéine à part le proton : $z_p = -n_H$. C'est le cas pour la gélatine dans nos solutions puisque le point iso-ionique est le même pour la protéine pure et pour la solution dans le NO_3K 0,5 m, milieu des expériences (tableau II) [7, 23]. La quantité w n'est pas calculable dans le cas de la gélatine. Heureusement, LINDERSTROM-LANG [31] a établi une relation entre w et le coefficient tampon au point milieu du titrage d'une classe de groupes présents en nombre assez grand dans la molécule (équation 9). Cette équation s'applique bien aux carboxyles; la partie de la courbe utilisée étant sensiblement rectiligne, la pente est bien définie.

$$\frac{d\,\mathrm{pH}}{d\,h} = 0{,}868\left(w + \frac{2}{m}\right) \qquad (9)$$

La pente relevée graphiquement sur la courbe expérimentale de la figure (2) est de 0,018.10⁵. On voit

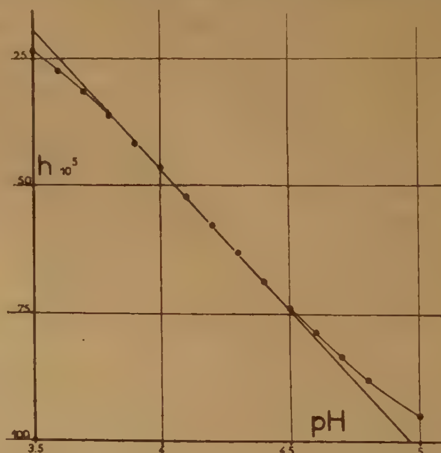


Fig. 2. — Détermination de la pente $\frac{d\,\mathrm{pH}}{d\,h}$.

que cette pente ne dépend pas d'une façon critique de la valeur attribuée à m. La valeur de w est indépendante de la nature chimique du groupe considéré.

Il semble que jusqu'à maintenant il était nécessaire de connaître par une méthode différente les valeurs de m pour les divers groupes. La valeur du pH pour $h = m/2$ permettait alors de calculer K°. Il fallait aussi supposer que les zones d'ionisation des divers groupes n'interféraient pas sensiblement. Par contre, la méthode suivante permet de dépouiller objectivement les données expérimentales concernant les titrages et d'en déduire les divers paramètres recherchés. Les équations (2′) et (8′) donnent :

$$h = \frac{m\,K^0 e^{2wz_p}}{[H^+] + K^0 e^{2wz_p}} \qquad (10)$$

expression qui, une fois transformée, donne l'équation (11) dont la forme est intéressante.

$$h \cdot [H^+] \cdot e^{-2wz_p} = K^0 (m - h) \qquad (11)$$

Si on porte $h[H^+]e^{-wz_p}$ en fonction de h pour une classe de groupes donnée, on obtient une droite dont les coordonnées aux origines fournissent les grandeurs recherchées : m et K°. Quand le pH croît à partir des valeurs les plus faibles de nos titrages, on sait d'après le tableau IV que seuls les groupes carboxyle se dissocient d'abord. La valeur de h expérimentale est identique à h_1 pour cette première classe tant que les groupes suivants n'ont pas commencé à s'ioniser, c'est-à-dire pour des pH inférieurs à 6. D'autre part les carboxyles sont assez abondants dans la gélatine pour que l'on puisse appliquer l'équation (9). Il suffit de connaître une valeur approchée de m_1 : en se guidant sur les données du tableau IV, on trouve $m^1 = 111.10^{-5}$ pour un pH limite de 6. La valeur calculée de w est alors $w = 270$. En utilisant cette valeur et les données du tableau I, on construit la courbe a de la figure 3. Cette courbe n'est pas tout à fait une droite, indiquant ainsi que la correction électrostatique est incorrecte mais son abscisse à l'origine, facile à déterminer, donne toujours m_1. Cette valeur correcte $m_1 = 113.10^{-5}$ permet de calculer une valeur exacte de w : $w = 300$. Il suffirait alors de se servir de l'équation approchée (12) établie par CANNAN ([28]) pour avoir pK° : mais il vaut mieux appliquer encore la méthode graphique qui permet de contrôler l'ensemble des points expérimentaux

$$pK^0 = pH_{(1/2)} + 0{,}868\, w\, (n_{H^+}\ \text{max.} - 0{,}5\, m_1) \qquad (12)$$

En effet les points calculés avec cette valeur de w se situent bien sur une droite (courbe b, figure 3) qui donne :

$$m_1 = 113.10^{-5}, \quad pK^0 = 4{,}28$$

Il est alors possible de calculer $h_2 = h - h_1$, nombre de protons dissociés dans la classe suivante qui sera celle des imidazoles. La construction graphique donne immédiatement les constantes et on continue ainsi le calcul de proche en proche sans faire d'hypothèse spéciale.

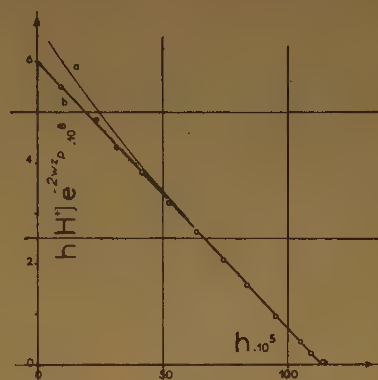


Fig. 3.

ENTHALPIES D'IONISATION

WYMANN a montré ([33]) qu'en faisant des titrages à des températures différentes, on pouvait connaître les enthalpies moyennes apparentes d'ionisation des divers groupes d'une protéine.

$$\Delta H = -2{,}303\, RT^2 \frac{\partial\, pH}{\partial\, T} \qquad (13)$$

Nous avons effectué un titrage à 25° C, et un à 35° C, la partie intéressante étant visible sur la figure 4.

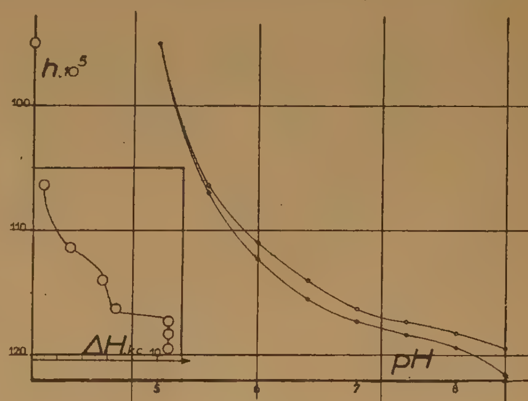


Fig. 4.
o : courbe de titrage à 25° C.
• : courbe de titrage à 35° C.

Les valeurs obtenues pour ΔH sont voisines de celles de la littérature. La variation de ΔH indiquerait environ 5 à 6.10^{-5} groupes imidazole par gramme,

mais cette teneur est trop faible pour que la méthode puisse donner des résultats quantitatifs intéressants.

LES GROUPES IONOGÈNES DE LA GÉLATINE DISCUSSION

Les groupes qui apparaissent dans nos titrages figurent dans le tableau V

TABLEAU V

Groupes	Nombre par gramme $.10^5$	pK°
carboxyles	113	4,28
imidazoles	4,5	6,90
ε-amino.	39	9,82

Ces données et celle du maximum de n_{H^+} permettent de fixer la limite inférieure de la courbe 1 [20] : le nombre total de groupes basiques est de 95.10^{-5} et au pH_i il y a encore 18.10^{-5} carboxyles sous la forme de base conjuguée — COO^-. La valeur limite de h est donc :

$$h_{max.} = 95.10^{-5} + (95 + 18).10^{-5} = 208.10^{-5}$$

Les pK° trouvés s'accordent bien avec les valeurs données dans le tableau IV. Au point de vue du nombre des groupes, il faut comparer avec prudence les données titrimétriques et celles obtenues par analyse directe des amino-acides constitutifs, étant donné que l'on retrouve dans nombre de travaux un désaccord entre ces deux sortes de résultats. Ce désaccord peut généralement être attribué à la difficulté des séparations et dosages quantitatifs des acides aminés. Cependant, pour la somme « acide aspartique + acide glutamique », on trouve dans la littérature des valeurs $126{,}7.10^{-5}$ [34], 126,3, 134,2 et $137{,}0.10^{-5}$ [35] bien supérieures à la valeur trouvée de m_1 comme le veut la participation éventuelle de ces carboxyles à des liaisons amide [29].

Pour les groupements imidazoles provenant de l'histidine, on trouve : 4,7 et 4,8 [34], 5,5, 4,1 et 4,4 [35] par 10^5 gramme pour les gélatines et 4,2 en moyenne pour les collagènes dont elles sont dérivées [35]. La valeur trouvée dans ce travail est donc acceptable. L'accord avec les résultats de l'enthalpie d'ionisation ne pouvait être excellent, étant donné la faible proportion d'histidine. Malgré cela, on constate que la somme « carboxyle + imidazole » ainsi déterminée coïncide étroitement (à $0{,}5.10^{-5}$ près) avec celle déterminée par analyse des titrages à 25° C. L'incertitude réside dans la limitation de la zone imidazole du côté des carboxyles, ΔH croissant très lentement entre les valeurs correspondant aux deux groupes. Il arrive fréquemment qu'aucun palier défini ne marque la région d'ionisation de l'imidazole [20, 36] à cause d'un recouvrement des régions des divers groupes. Le travail actuel ne décèle pas de groupes α-amino : il est vrai que ceux-ci ne peuvent être que très peu nombreux puisqu'en absence de cystéine, ils représentent uniquement l'une des extrémités de la molécule. Au sujet des groupes ε-amino, on trouve en général analytiquement pour la lysine : $40{,}5.10^{-5}$ [37], 31,5 [34], 35,6, 35,0 et 35,6 [35]. Si on excepte la première valeur, certainement erronée par excès, la valeur trouvée pour les groupes de pK 9,82 paraît un peu élevée.

Enfin la courbe pleine de la figure 1 a été calculée avec les paramètres ci-dessus définis et en posant :

$$h = \sum_{i=0}^{z} h_i$$

CONCLUSION

Le titrage acido-basique de la gélatine en milieu de force ionique voisine de 0,5 a été effectué selon des techniques analogues à celles adoptées dans d'autres travaux. Bien que cette protéine ne soit pas une protéine globulaire, nous avons essayé d'appliquer la théorie de la dissociation d'un polyelectrolyte dans les hypothèses de laquelle entre celle de la sphéricité de la répartition des charges. Cependant nous avons abouti à l'aide d'une méthode nouvelle à des résultats intéressants et qui soutiennent la comparaison avec les données fragmentaires actuelles de la littérature. Le choix des divers paramètres n'est plus arbitraire Ces résultats seront utilisés ultérieurement pour étudier certains problèmes posés par le phénomène de dispersion protégée.

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie-Physique de la Faculté des Sciences de Montpellier, Professeur J. Salvinien, et fait partie des recherches subsidiées par la Direction Technique et Industrielle de l'Aréonautique.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. R. Gurd et D. S. Goodman. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, 74, 670.
(2) I. M. Klotz. — *The proteins*, New-York, 1953, IB, chap. VIII, 731.
(3) S. Combet et F. Hamdiken. — *J. Chim. Phys.*, 1954 51, 18.
(4) Hitchcock. — *J. Gen. Phys.*, 1932, 50, 125.

(5) J. T. Edsall. — *The Proteins*, **IB**, chap. VII, 561.
(6) Ghosh et Gyani. — *J. Indian Chem. Soc.*, 1953, **30**, nº 11, 739.
(7) Scatchard et Black. — *J. Phys. Colloid Chem.*, 1949, **53**, nº 1, 88.
(8) M. Dole. — *L'électrode en verre*, Dunod, Paris, 1952, chap. XVII, 310.
(9) L. Giraut-Erler. — *L'électrode en verre*, p. 413.
(10) Hitchcock et Taylor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1812; 1938, **60**, 2710.
(11) Mac Innes, Belcher et Shedlovsky. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 1094.
(12) *British Standards*, 1950, 1670.
(13) G. C. Manov. — *Amer. Soc. Testing Materials*, « Symposium in pH measurements », Techn. Publ., 1946, **73**, 31.
(14) M. Dole et B. Z. Wiener. — *Trans. Electrochem. Soc.*, 1937, **72**, 107.
(15) P. Doty et G. Ehrlich. — *Ann. Rev. Phys. Chem.*, 1952, **3**, 92.
(16) G. Emschwiller. — *Chimie Physique*, Paris, 1951, **2**, 589.
(17) voir : Hartley. — *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **35**, 31. Kagawa. — *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**, nº 5, 405.
(18) Kern. — *Makromol. Chem.*, 1948, **2**, nº 3, 279.
(19) A. P. Altshuller. — *J. Phys. Chem.*, 1953, **57**, nº 3, 375.
(20) C. Tanford. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 442.
(21) Cannan, Kibrick et Palmer. — *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1941, **41**, 243.
(22) A. Katchalsky. — *J. Polym. Sc.*, 1954, **12**, 159.
(23) Tiselius et Svenson. — *Trans. Faraday Soc.*, 1940, **36**, 16
(24) J. T. Edsall. — *Proteins, Amino-acids and Peptides*, New-York, 1943, chap. XX.
(25) I. Lichtenstein —. *Biochem. Z.*, 1939-1940, **303**, 13.
(26) Blasel et Matula. — *Biochem. Z.*, 1913-1914, **58**, 417.
(27) A. Rousselot. — *Thèse Doctorat*, Paris, 1945.
(28) R. K. Cannan. — *Chem. Rev.*, 1942, **30**, 395.
(29) E. J. Cohn. — dans ref. 24, chap. XV, p. 345.
(30) G. Scatchard. — *Ann. N. Y. Acad. Sc.*, 1949, **51**, 660.
(31) K. Linderström-Lang. — *C. R. trav. Lab. Carlsberg*, 1923-1925, **15**, nº 7.
(32) Klotz, Walker et Pivan. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1486.
(33) J. Wyman. — *J. Biol. Chem.*, 1939, **127**, 1.
(34) G. R. Tristram. — dans ref. 5, *IA*, chap. III, p. 221.
(35) R. E. Neuman. — *Arch. Biochem.*, 1949, **24**, 289.
(36) Cohn, Strong et Blanchard. — travail cité dans ref. 24, p. 502.
(37) D. D. Van Slyke. — *Handb. D. Biol. Arbeitsmeth.*, 1923, **1**, nº 7, 51.

N° 53. — SUR L'OXYDATION DE FER FERREUX (2×10^{-2}M/l) EN SOLUTION DANS L'ACIDE SULFURIQUE (5N) SOUS PRESSION D'OXYGÈNE (6 et 14 atm) PAR LE RAYONNEMENT γ DU COBALT 60,

par H. LE BAIL et J. SUTTON

[*Commissariat à l'Energie Atomique, Service de Chimie Physique.*]

(Manuscrit reçu le 12.1.55.*)*

SOMMAIRE

Nous avons soumis à l'action des rayons γ du ^{60}Co des solutions de sel de Mohr 2×10^{-2} M dans l'acide sulfurique 5 N, sous des pressions d'oxygène de 6 et 14 atmosphères.

Le rendement G, nombre d'ions ferriques produits par 100 eV absorbés dans la solution, ne diffère pas de celui admis pour les solutions de sel de Mohr 10^{-3} M dans l'acide sulfurique 0,8 N en équilibre avec l'air; mais en présence de benzène ou de métaux le rendement G augmente dans des proportions variables.

Nous avons souvent employé (1) des solutions de sel de Mohr assez concentrées ($\sim 10^{-2}$M au lieu de 10^{-3}M utilisé d'habitude) et sous pression d'oxygène ($\sim$ 2 atm) pour la dosimétrie du rayonnement γ dans une pile à eau lourde. Aussi les rendements radiochimiques très élevés obtenus par Proscourine et Barelko, mentionnés par Medvedev à Paris en juin 1955 (2) et récemment publiés (3) présentaient-ils pour nous un intérêt particulier. Ces auteurs rapportent en effet des valeurs de G qui, pour des solutions 2.10^{-2}M sous 5 atmosphères d'oxygène, augmentent avec la concentration en acide sulfurique jusqu'à atteindre 63 en solution supérieure à 4N.

A la suite de la première communication (2), nous avons entrepris des expériences dans des conditions semblables aux leurs, à cela près que Proscourine irradiait ses solutions sous pression d'oxygène (*) dans des ampoules d'acier inoxydable, tandis que nous avons employé des ampoules de pyrex pour éviter tout risque d'attaque des parois par l'acide sulfurique, entraînant au cours de l'irradiation une augmentation de la concentration en fer de la solution.

(*) Miller, et Johnson (4) ont critiqué les résultats de Proscourine (2) sur la base d'expériences faites sous pression atmosphérique d'air; leurs objections perdent ainsi l'essentiel de leur signification.

Partie expérimentale

Nous avons choisi la concentration des solutions correspondant au rendement radiochimique le plus élevé de Proscourine, soit 5N en acide sulfurique et 20.10^{-3}M en sel de Mohr. L'eau utilisée était tri-distillée, et les produits de qualité pour analyse y étaient dissous sans purification préalable.

Les ampoules étaient en pyrex épais de 2 mm avec un appendice pour la condensation d'oxygène (figure 1). Elles étaient nettoyées à l'acide sulfonitrique chaud, lavées abondamment à l'eau distillée et finalement rincées à l'eau tridistillée. Une quantité connue de solution (5 ml) était introduite dans l'ampoule sèche qui était alors soudée à un ballon de 100 ou 250 ml (un étranglement ménagé entre le ballon et l'ampoule facilitait le scellement ultérieur). On faisait passer dans le ballon un courant d'oxygène assez

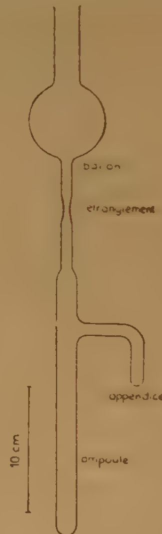


Fig. 1. — Dispositif pour la préparation des échantillons sous pression d'oxygène.

fort dont une partie se liquéfiait dans l'appendice maintenu dans un bain d'azote liquide et que l'on réchauffait lentement ensuite. On répétait l'opération pour assurer un balayage correct du système par l'oxygène. Puis le ballon était fermé avec un bouchon de chlorure de polyvinyle et une proportion sensiblement constante d'oxygène était condensée dans l'appendice en le maintenant dans l'azote liquide durant un temps déterminé. L'ampoule était scellée au niveau de l'étranglement et le dewar à azote liquide enlevé. On déterminait alors le volume d'oxygène passé dans l'ampoule en ouvrant le ballon sur une cuve à eau. Connaissant ce volume et celui des différents récipients, on peut en déduire la pression d'oxygène dans l'ampoule. Nous avons obtenu des résultats reproductibles à ± 5 % pour des pressions de 6 et 14 atm correspondant aux deux séries d'expériences que nous avons faites.

Après quelques minutes à la température ambiante, l'ampoule était irradiée pendant un temps mesuré par le rayonnement γ d'une source de 50 curies de ^{60}Co fournissant à l'emplacement considéré $1{,}32 \times 10^{18}$ ev/h/ml(*). Après irradiation, l'oxygène était recondensé dans la branche latérale, l'ampoule était ouverte et l'ion ferrique dosé par colorimétrie à 304 mμ en utilisant un spectrophotomètre Unicam SP. 500, une lampe à hydrogène et des cuves en silice. L'autoxydation de l'ion ferreux dans quelques solutions gardées sous pression pendant des durées variables mais sans irradiation a également été mesurée.

Résultats expérimentaux

Tous les résultats sont présentés dans la figure 2, où on porte le nombre d'ions ferriques produits par ml en fonction du temps, donc de la dose. Les droites ont été placées à l'estime. La droite 1 se rapporte aux expériences sous radiation; la droite 2 aux résultats d'autoxydation. La différence des pentes donne la vitesse d'oxydation due au rayonnement, et cette valeur divisée par l'intensité conduit à la valeur 15,5 ± 0,6 pour le rendement de G. Cette valeur est en bon accord avec celles déjà publiées pour les concentrations et conditions d'oxygénation classiques, mais en désaccord complet avec la valeur trouvée par Proscourine.

Nous avons fait également quelques expériences en présence :

a) d'un morceau de toile de platine;

b) d'un morceau d'acier inoxydable passivé;

c) de benzène;

d) de platine et de benzène ensemble, pour voir si des surfaces métalliques variées et un produit organique affectaient sensiblement le rendement. Les résultats obtenus tant en présence qu'en absence de radiation sont extrêmement erratiques. Il est donc pratiquement impossible de corriger les premiers de la part due à l'autoxydation (*).

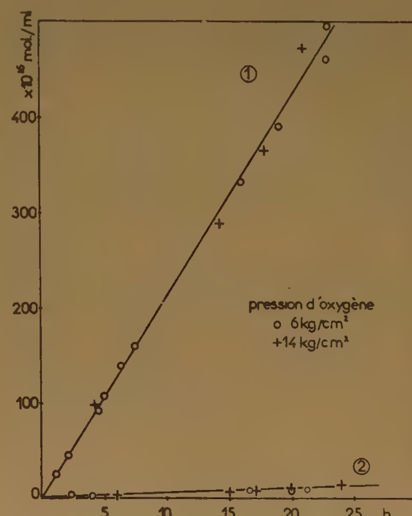


Fig. 2. — Oxydation des solutions 2×10^{-2}M en sel de rMoh et 5 N en acide sulfurique sous pression d'oxygène, en fonction du temps :
Courbe 1 : Oxydation sous rayonnement γ de ^{60}Co.
Courbe 2 : Autoxydation (en absence de rayonnement).

Les résultats bruts obtenus sont rapportés dans le tableau suivant :

Conditions expérimentales	Rendement G pour Fe^{2+} 10^{-3} et H_2SO_4 0,8N	Rendement G pour Fe^{2+} 2×10^{-2}M et H_2SO_4 5N
A. A l'air avec toile de Pt	25; 29,8; 30,8; 19,9; 28,2; 16,6.	32; 17,2; 18,5.
B. Sous 6 atm O_2 avec toile de Pt	43,5; 38,7; 26,4; 30; 23,8; 45,5.	40,6.
C. Sous 6 atm O_2 avec benzène	37; 30,8; 56,5.	76.
D. Sous 6 atm O_2 avec benzène et toile de Pt	71; 60; 35,7.	36,6; 76.
E. Sous 6 atm O_2 avec acier inoxydable		18,2; 16,6; 18,7; 15,6; 15,6.

(*) Cette valeur est déduite d'une dosimétrie au sel de Mohr (10^{-3} M dans l'acide sulfurique 0,8 N sous pression normale d'air) en admettant la valeur 15,6 pour le rendement (4).

(*) Pour les expériences en présence de platine et de benzène le rapport Fe^{3+} formé en absence de radiation/Fe^{3+} formé en présence de radiation varie de 3 à 50 %.

On voit que la présence de platine ou de benzène augmente presque toujours, et parfois d'une manière considérable la valeur de G, mais que la présence d'acier inoxydable ne l'augmente que de peu.

En conclusion, il n'existe à nos yeux aucune raison pour abandonner la valeur G = 15,6 pour le rendement de l'oxydation de l'ion ferreux par les rayons γ du cobalt même dans les solutions 2×10^{-2}M en sel de Mohr et 5N en acide sulfurique et sous pression d'oxygène. Les résultats de PROSCOURINE restent ainsi inexplicables pour nous.

Nous remercions MM. GUERON et HERING pour l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) *a*) M. ROLIN. — *Journal de Chimie Physique*, 1954, **51**, 35.
b) I. DRAGANIC et J. SUTTON. — *Journal de Chimie Physique*, 1955, **52**, 327.
(2) S. S. MEDVEDEV. — *Journal de Chimie Physique*, 1955, **52**, 640.
(3) M. A. PROSCOURINE et E. V. BARELKO. — *Sbornik Rabot po Radiatsionnoi Khimii*, 1955, 99.
(4) *a*) N. MILLER. — *Journal de Chimie Physique*, 1955, 52, 644.
b) G. A. R. JOHNSON. — *Journal de Chimie Physique*, 1955, **52**, 644.
(5) J. SALDICK et A. O. ALLEN. — *Journal of Chemical Physic*, 1954, **22**, 438.

N° 54. — NATURE DU FILM DE PASSIVATION DE L'ALUMINIUM, D'APRÈS L'ÉTUDE DU COMPORTEMENT D'UNE ÉLECTRODE DE CE MÉTAL ET D'APRÈS L'ÉTUDE DE LA POLARISATION ANODIQUE,

par A. RIAD TOURKY, E. M. KHAIRY et M. KAMAL HUSSEIN.

[*Université du Caire, Faculté des Sciences, Giza, Le Caire.*]

(*Manuscrit reçu le* 21.1.56)

SOMMAIRE

L'examen du comportement d'une électrode d'aluminium dans des tampons dépourvus à l'origine d'ions métalliques Al^{+++} donne des courbes E_H/pH ressemblant aux courbes de solubilité de l'hydroxyde d'aluminium dans un domaine étendu de pH (pH 5 à pH 8) dans lequel l'électrode se comporte comme une électrode métal-oxyde métallique sujette à une surtension d'oxygène.

Au-dessous de pH 4 et au-dessus de pH 8, l'oxyde formé par préimmersion se dissout, le potentiel correspond respectivement aux systèmes Al/Al^{+++} et Al/AlO_2^- et devient sujet aux effets de surtension de l'hydrogène.

Les expériences de polarisation anodique par la méthode oscillographique périodique dans la même série de tampons, donne le même tableau en ce qui concerne la formation du film et sa stabilité.

Dans les solutions non tamponnées contenant les ions SO_4^{--}, NO_3^- ou Cl^-, la stabilité du film amenant la passivation n'est pas seulement fonction de l'activité de l'ion hydrogène présent, mais est aussi sensiblement influencée par les anions dans l'ordre $SO_4^{--} < NO_3^- < Cl^-$. On montre que l'oxyde stable en présence d'ions nitrate et chlorure est formé par un second processus d'hydrolyse. Sur de pareils films, l'oxygène se dégage au voisinage de son potentiel réversible (1 V). Les films amenant la passivation stable en présence d'ions SO_4^{--} et de tampons sont constitués par le film d'oxyde formé en premier lieu recouvert d'une pellicule d'oxygène sur laquelle l'oxygène se dégage à des potentiels beaucoup plus élevés (2,5 V).

INTRODUCTION

Il est bien connu que l'aluminium devient rapidement passif quand il est exposé à l'oxygène atmosphérique. Quand il est immergé dans une solution aqueuse, l'état de passivation ne dépend pas seulement du pH de la solution mais est fortement affecté par les anions présents et l'état initial de surface du métal.

Des données concernant ces effets peuvent être obtenues par l'étude du comportement du potentiel d'équilibre du métal dans des solutions initialement dépourvues d'ions de ce métal et à différents pH, ainsi qu'en étudiant expérimentalement la polarisation anodique dans ces divers milieux.

Technique expérimentale.

Nous avons utilisé des électrodes cylindriques d'environ 4 mm de diamètre, en aluminium spectroscopiquement pur, gracieusement offert par Johnson et Matthey, Londres, ainsi que des bâtons d'une pureté de 99,5 %. La technique et le montage des électrodes employés dans les mesures du potentiel d'équilibre sont identiques à ceux utilisés auparavant (1). Les tampons employés sont ceux de la série Clark et Lubs-Ringer ainsi que la série universelle de Pridaux-Ward couvrant le domaine pH 1 à pH 12. Dans les expériences de polarisation anodiques, la méthode directe s'avéra incapable de rendre le métal initialement actif dans certains milieux, en particulier dans ceux qui contiennent des sulfates (2). Vu la nature périodique de la méthode oscillographique qui affecte à un haut degré l'activité de la surface de l'électrode, une méthode complètement nouvelle a été employée pour l'aluminium.

Le circuit utilisé est essentiellement le même que celui que décrit Hickling (3) avec quelques modifications concernant l'emploi d'une valve thyratron (General Telephone & Cables 3v/420 B, F), d'une valve amplificatrice (General Electric 43 C 2) combinée à un tube à rayons cathodiques Cossor (model No. 1035) pour remplacer successivement la valve Osram (GTIC), la triode MH4 et le tube à gaz focal 4040 B.B. employés par l'auteur. Le voltage limite de la valve thyratron était toujours maintenu à 110 V. Vu la variation irrégulière du potentiel avec le balayage vertical des rayons cathodiques, des courbes d'étalonnage ont été tracées pour fixer le potentiel établi aux différents stades. Toutes les expériences ont été faites à 30° ± 0,05° C.

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

1. Étude de comportement du potentiel de l'électrode d'aluminium dans des solutions tampons ne contenant pas, initialement, d'ions de ce métal.

En représentant la variation du potentiel d'équilibre dans les deux séries de tampon en fonction du pH, on obtient des courbes telles que celles de la figure 1, présentant trois zones distinctes entre

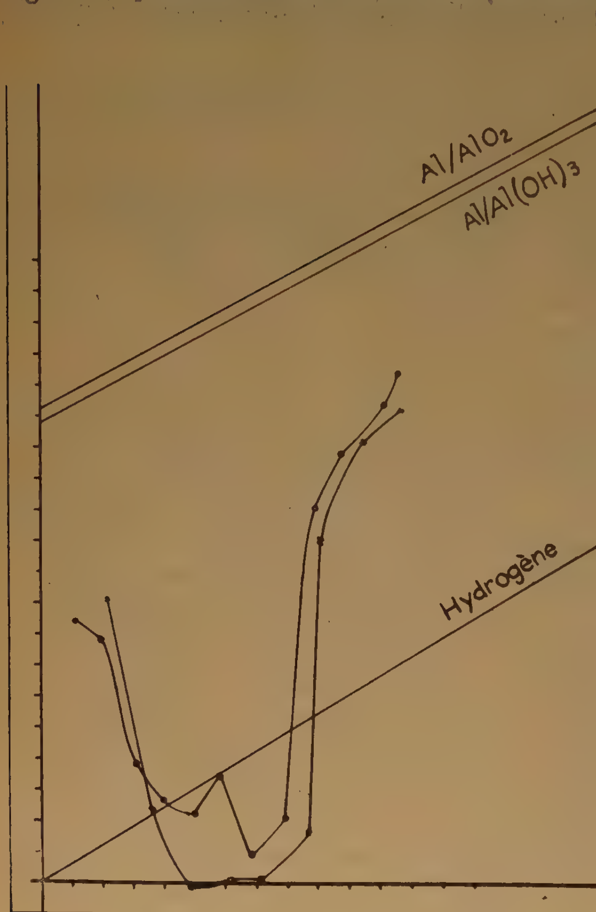


Fig. 1.

pH 2 et pH 4, pH 4 et pH 8, pH 9 et pH 12. Ces tracés, en apparence semblables à ceux des courbes de variation de solubilité avec le pH pour l'hydroxyde d'aluminium ([4]), indiquent que :

a) Au-dessous de pH 4, tout film d'oxyde existant avant l'immersion a tendance à se dissoudre à la ssurface du métal, la rendant ainsi active. Les ions d'hydrogène libérés, couvrant la surface de l'électrode créent un effet de surtension de l'hydrogène qui décroît avec l'augmentation du pH.

b) Dans l'intervalle pH 5-pH 8, le film d'oxyde existant avant l'immersion reste stable. Tout ion aluminium libéré par suite d'une action locale précipite sous forme d'hydroxyde, processus qui, en l'absence d'effets anioniques interférant, amène une diminution du pH de la solution et par conséquent une passivation du métal. Ce processus achevé, l'électrode se comporte comme une électrode métal-oxyde métallique sujette à un effet de surtension d'oxygène résultant de la persistance de doublets d'oxygène à la surface de l'électrode ([5]).

Ceci ressort des potentiels obtenus entre pH 5 et pH 8 qui sont plus positifs que les valeurs correspondantes du potentiel d'équilibre métal-oxyde de ce métal.

c) Au-dessus de pH 9, le potentiel d'électrode présente une montée subite en direction du potentiel reversible Al/AlO_2^-, et se maintient dans ces parages à cause du dégagement d'hydrogène qui accompagne le processus de dissolution qui, à son tour, tend à diminuer de nouveau les potentiels en les rapprochant de ceux de l'électrode à hydrogène.

II. Comportement anodique de l'aluminium.

a) *Comportement du métal dans les solutions tampons.*

Des expériences de polarisation anodique ont été exécutées dans diverses solutions tampons choisies

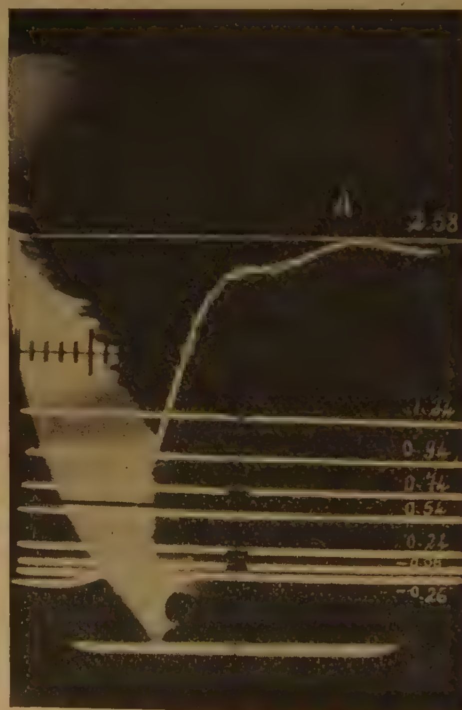
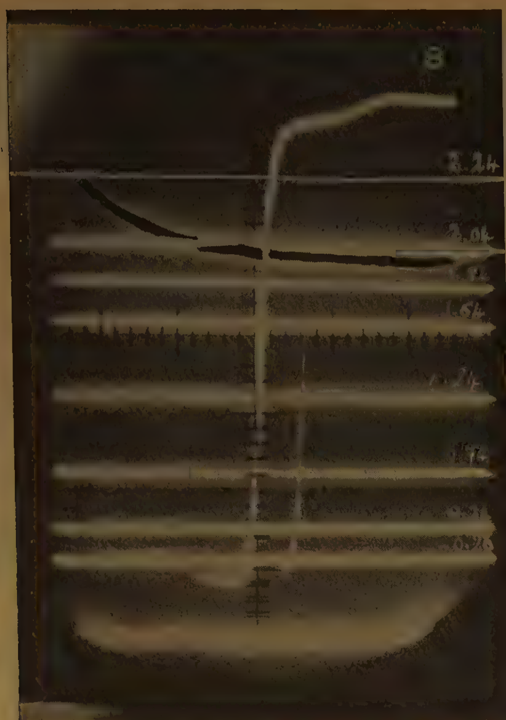


Fig. 2.

dans les trois domaines de pH signalés précédemment.



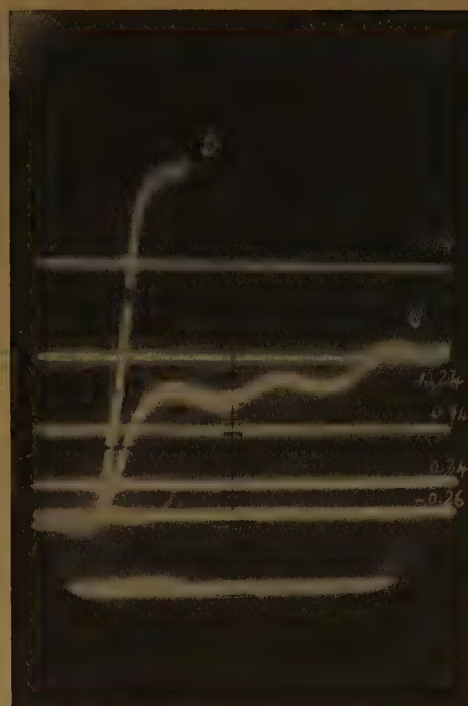
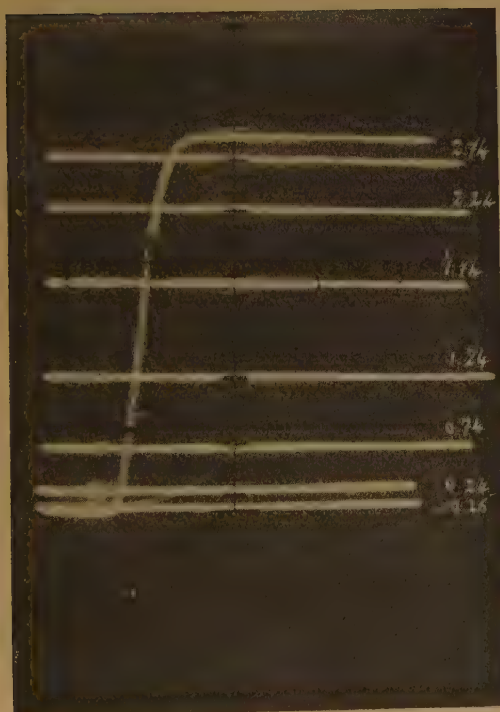


Fig. 3 et 4.



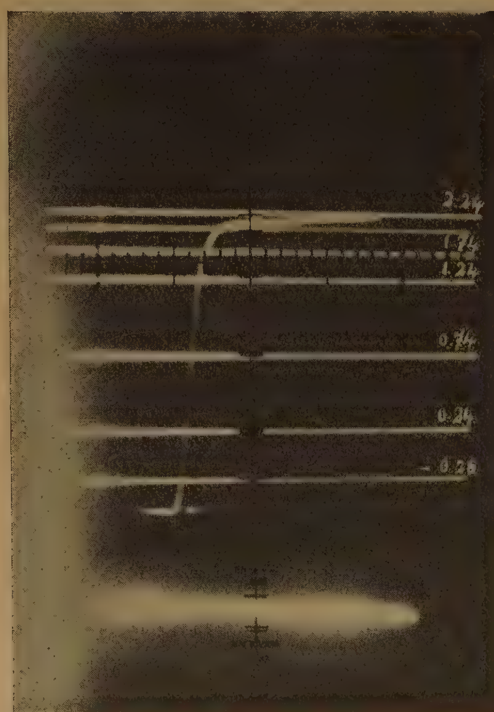


Fig. 5 et 6.

Les résultats obtenus montrent qu'au-dessous de pH 3 et au-dessus de pH 9 la passivité n'est jamais atteinte. Les potentiels demeurent toujours négatifs, ce qui indique que le processus anodique qui a lieu est simplement une dissolution anodique.

Les oscillogrammes des figures 2, 3, et 4 représentent le comportement respectivement aux pH 3, 7 et 9. Chaque courbe peut être subdivisée en trois zones représentant successivement la désorption de l'hydrogène gazeux qu'on suppose formé par action cathodique du courant périodique, l'établissement du potentiel accompagnant la formation du film, l'obtention de la passivité et le dégagement d'oxygène.

La première région de ces courbes, correspondant toujours à des potentiels négatifs, est plus étendue dans les milieux acides et alcalins que dans ceux de pH intermédiaire.

La seconde région des courbes A, B, et C s'étendant sur environ 2,5 V, montre qu'une fois la couche double chargée, un film de passivation très résistant se forme. La capacité de la couche double révélée à partir des paliers droits de cette partie a pour valeur respectivement 15, 9,7 et 17,2 $\mu F/cm^2$, ce qui indique de nouveau une tendance considérable à la passivation aux environs de la neutralité.

La troisième région des courbes A et B correspond à deux étapes successives, l'une tenant à l'achèvement de la formation du film et l'autre au dégagement d'oxygène. Ce dégagement est atteint à la suite d'une augmentation graduelle de potentiel s'étendant sur environ 200 mV, qui peut être attribuée à l'adsorption ultérieure des doublets d'oxygène précédant son dégagement. Contrairement à son comportement, on trouve que, dans les tampons de pH 3 et pH 9 la nature périodique du processus peut compenser l'action passivante du courant à moins qu'une quantité d'électricité adéquate soit appliquée (par exemple courbe C).

b) Comportement du métal dans des solutions non tamponnées contenant divers anions.

1) *Expériences dans l'acide sulfurique et dans des solutions de sulfate de soude.*

Les oscillogrammes que présentent les figures 5 et 6 montrent que le comportement du métal pur dans l'acide sulfurique normal est essentiellement le même que dans une solution normale de sulfate de soude.

Dans les deux cas les, potentiels s'élèvent brusquement vers le potentiel de dégagement de l'oxygène qui se situe respectivement pour chaque cas à 2,9 et 2,24 V.

Le métal à 99,5 % de pureté (fig. 7) se comporte différemment dans l'acide sulfurique étant donné qu'il ne devient pas facilement passif; un stade nouveau se produit dans les intervalles de potentiel 0,84 à 1,35 V précédant le dégagement de l'oxygène à un potentiel relativement moindre de 1,7 V. Ceci



Fig. 7.

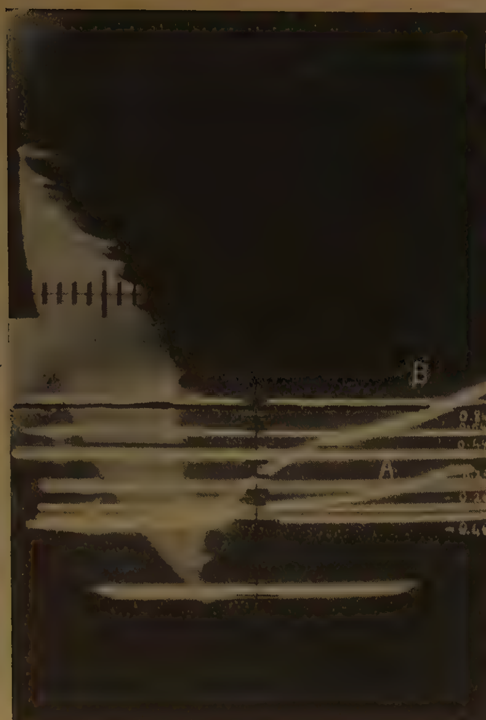
peut être dû surtout à la présence du fer comme impureté dans le métal, ce qui amène la formation d'un sel de fer, probablement une couche de sulfate de fer. Cette variation de comportement se manifeste plus nettement d'après les valeurs de capacité du film double s'élevant à environ 7 $\mu F/cm^2$ pour le métal pur et 47 $\mu F/cm^2$, dans le cas de l'aluminium à 99,5 % de pureté.

2) *Expériences dans l'acide chlorhydrique et dans des solutions de chlorure de sodium.*

Les figures 8 et 9 montrent le comportement du métal pur dans une solution normale de Na Cl avant la prépolarisation anodique et trois minutes après celle-ci.

Les courbes correspondant aux normalités 0,2, 0,05 et 0,01 pour les mêmes électrolytes sont représentés figure 10.

La figure 11 présente les oscillogrammes obtenus dans HCl 0,0025 N. Le comportement anodique de l'aluminium dans ces électrolytes montre clairement le pouvoir destructeur de l'ion chlorure sur le film d'oxyde dû à la préimmersion, phénomène observable dans toutes les solutions sauf dans les solutions très diluées dans lesquelles la passivité est atteinte aisément. La coube A de la figure 8 représentant l'état d'activité maximum de la surface, comprend une étape de la troisième région attribuable apparemment à la formation d'un film d'hydroxyde provenant de l'hydrolyse du chlorure formé au début. En augmentant la quantité d'électricité appliquée (courbe B) et si de plus, l'électrode est prépolarisée



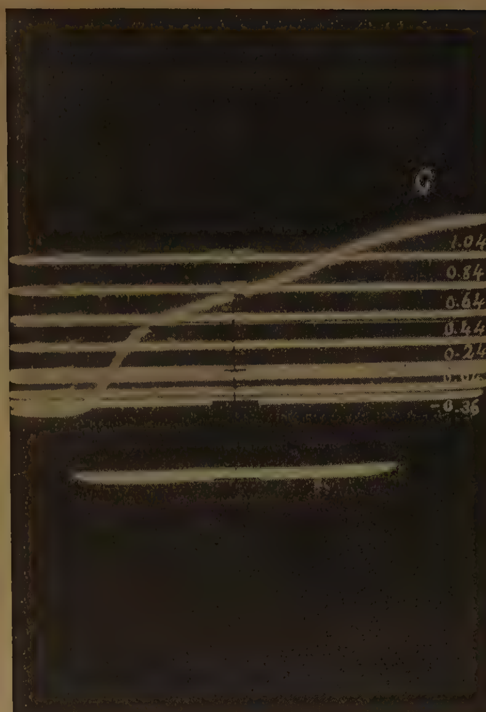
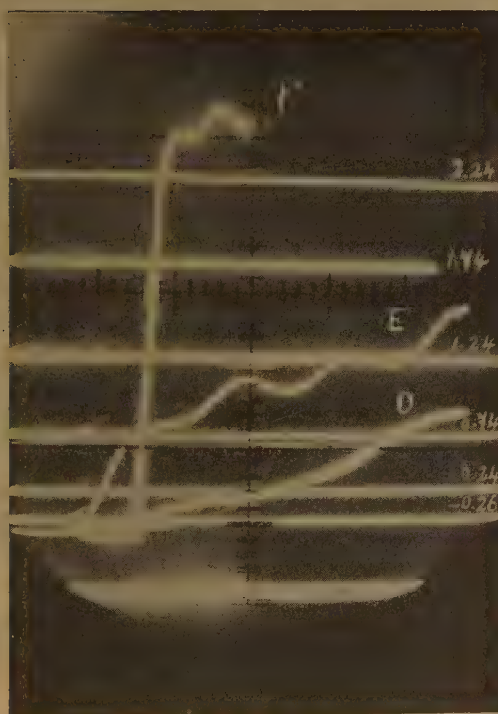


Fig. 8 et 9.



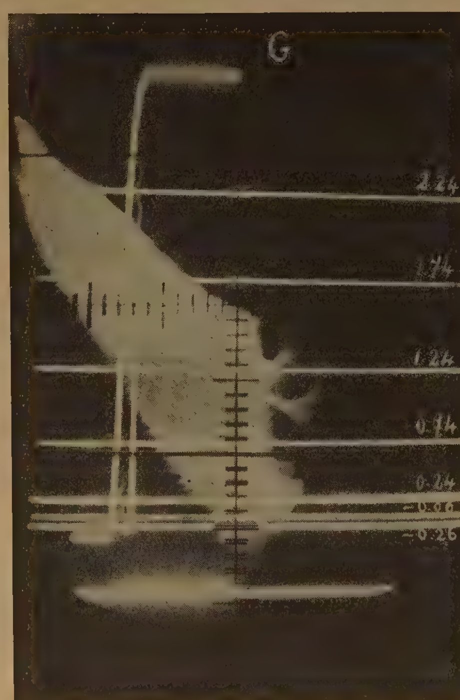


Fig. 10 et 11.

anodiquement dans le même électrolyte (courbe C), un film de passivité plus ou moins grande se constitue sur lequel le chlore est libéré au voisinage de son potentiel réversible. Les capacités correspondantes de la couche double s'élevent à 67 et 16 μf/cm². Elles sont moindres que celles obtenues à des densités de courant plus basses. La courbe D (fig. 10) est plus ou moins identique à la courbe B, ce qui prouve que le processus anodique qui a lieu est foncièrement le même pour toutes les concentrations comprises entre 0,2 à 1 N. Pour une concentration inférieure de NaCl 0,01 N la tendance de l'électrode à s'oxyder est prononcée. On atteint un potentiel de dégagement d'oxygène égal à 2,4 V, encore sujet à un effet d'activation par l'ion chlorure, effet qui est plus grand pour les concentrations les plus élevées de cet ion (courbe E).

Les phénomènes précédemment cités varient sensiblement quand on emploie des solutions d'acide chlorhydrique parce que, dans ces dernières, la passivation est atteinte seulement à une concentration très faible ($2{,}5 \times 10^{-3}$ N) (courbe G). Conformément aux points de vue ultérieurs la capacité de la couche double s'élève respectivement à 30,3, 20 et 9,5 μF/cm² pour les courbes E, F et G.

3) *Expériences en milieu nitrique et dans des solutions de nitrate de soude.*

Les oscillogrammes des figures 12, 13 et 14 illustrent

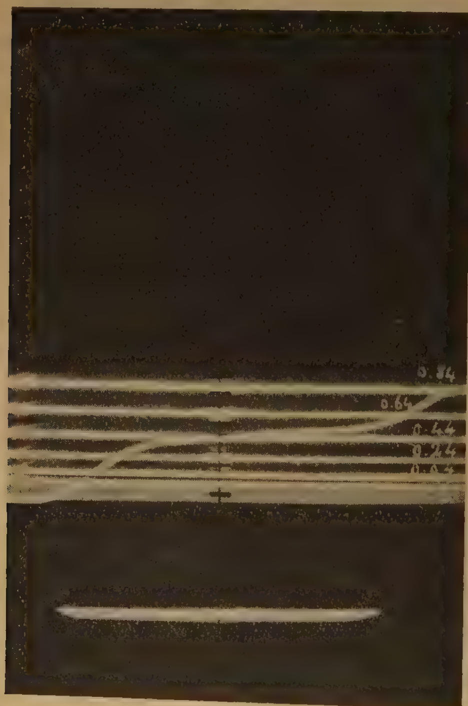


Fig. 12.

le comportement en milieu HNO_3 N et 0.1 N ainsi

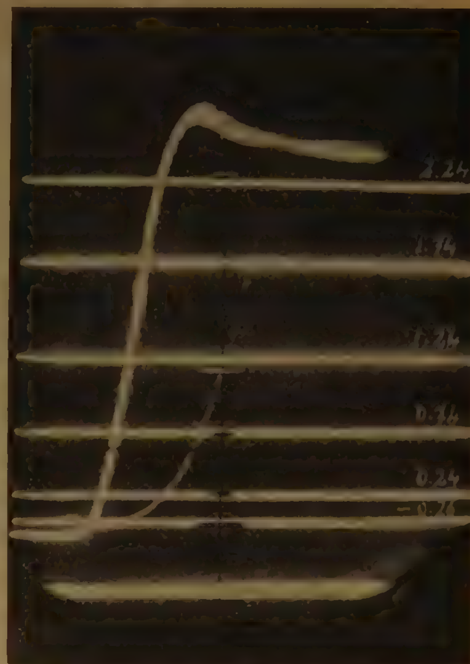


Fig 13.

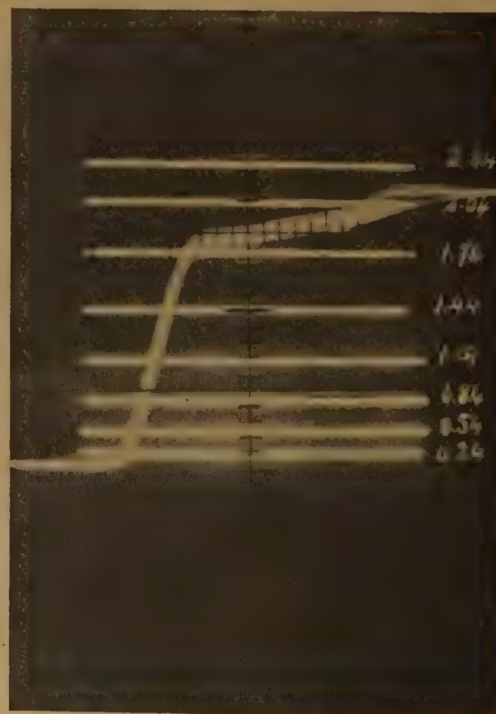


Fig. 14.

qu'en solution $NaNO_3$N. La courbe obtenue dans

HNO_3-N montre qu'à la suite de la disparition de l'hydrogène absorbé et du chargement de la couche double, on doit distinguer une étape entre les potentiels 0,24 et 0,54 V, épuisant une quantité considérable d'électricité avant la libération d'oxygène. Pour cette étape, la capacité du film double s'élève à 66 $\mu F/cm^2$ révélant l'activité relative de la surface de l'électrode. Il s'avère qu'à cette concentration, l'activité s'accentue, à moins qu'une quantité d'électricité appréciable ne soit appliquée. Une fois la passivité dépassée, la courbe montre une augmentation du potentiel en direction du potentiel de dégagement de l'oxygène égale à environ 1 V. La passivité est atteinte aussi rapidement dans HNO_3 — 0,1 N $NaNO_3$N en même temps que la capacité de la couche double s'élève respectivement à 15,6 et 9 $\mu F/cm^2$.

Malgré cela, l'action dissolvante de l'acide continue à se manifester dans HNO_3 0,1 N comme le montre la faible tendance du potentiel à baisser pendant le dégagement de l'oxygène, alors qu'aucun effet semblable ne se produit en solution neutre de nitrate.

CONCLUSION

Les résultats précités indiquent que le tableau dressé à partir du comportement du potentiel d'équilibre de l'aluminium en ce qui concerne la formation du film et sa stabilité est essentiellement semblable à celui que l'on peut déduire des expériences de polarisation anodique. Les deux montrent que le film de passivation d'oxyde existant sur la surface de l'électrode doit être associé à la présence d'un film d'oxygène occasionnant un effet de surtension au potentiel reversible de l'électrode; il en résulte un dégagement immédiat d'oxygène.

Le domaine de stabilité du film de passivation ne dépend pas seulement de l'activité de l'ion hydrogène en solution mais il est notablement affecté par la nature des anions présents. Ainsi, alors que le métal peut être passif anodiquement en solution normale d'acide sulfurique dans des conditions adéquates, cette passivité ne peut être atteinte qu'en milieu chlorhydrique de concentration supérieur à 10^{-3}N . L'effet d'activation de l'ion nitrate se situe entre celui des ions chlorure et sulfate.

Le potentiel auquel l'oxygène se dégage à l'anode dépend de la nature du film de passivation. Il correspond à une valeur reversible du potentiel égale à 1V, quand le film d'oxyde (ou d'hydroxyde) se forme sur le même métal activé par un second processus tel que l'hydrolyse et peut atteindre 2,5 V quand ce film se forme d'abord. Le potentiel de dégagement élevé peut être conçu comme étant dû aux doublets d'oxygène constituant une barrière de charges négatives s'opposant à la réaction :



$$OH^- + OH^- = H_2O + O + e$$

ainsi qu'à la passivité de l'oxyde rendant l'électrode plus ou moins imperméable aux électrons. Une preuve à l'appui de l'existence de ces deux films peut être obtenue à partir des mesures de la porosité obtenues dans les expériences de passivité [6]. On pourrait montrer que des valeurs appréciables de la porosité initiale ne sont atteintes que dans des milieux pouvant détruire l'oxyde de préimmersion (par exemple les chlorures, nitrates etc.). La porosité atteinte dans ces milieux est due à des réactions chimiques secondaires plutôt qu'à des facteurs électro-chimiques.

BIBLIOGRAPHIE.

(1) A. Riad Tourky et S. E. S. Elwakkad. — *J. Chem. Soc.*, 740, 1948.

(2) W. Machu et M. Kamal Hussein. — *Werkestoffe und Korrosion*, 1954, 5, 49.

(3) A. Hickling. — *Trans. Faraday Soc.*, 1945, 41, 33.

(4) W. J. N. Pourbaix. *Thermodynamics of dilute aqueous solutions*, Edward Arnold et Co., London, 1949 p. 16.

(5) A. Riad Tourky et E. M. Khairy. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 2626.

(6) W. Machu, E. M. Kairy et M. Kamal Hussein. — *J. Corrosion*, U. S. A., 1954.

N° 55. — VISCOSITE INTRINSÈQUE EN FONCTION DU GRADIENT DE VITESSE II

par MILAN ČOPIĆ

[*Fizikalni Institut « Jozefa Stefana », Ljubljana, Jugoslavija.*]

(*Manuscrit reçu le* 24.11.55.)

SOMMAIRE

On calcule la viscosité intrinsèque des molécules en chaînes sans viscosité interne pour le modèle de l'haltère, en tenant compte du caractère tensoriel des interactions hydrodynamiques. L'influence du solvant n'est pas étudiée du fait des simplifications considérables qu'exigerait la poursuite du calcul. L'accord entre la théorie et l'expérience est celui que l'on peut raisonnablement attendre d'une telle théorie.

Introduction.

Depuis quelque temps, l'étude expérimentale de la variation de la viscosité intrinsèque avec le gradient de vitesse, fait l'objet de nombreux travaux; ces expériences ont donné des résultats suffisants pour que l'on puisse tenter une étude théorique. Nous allons chercher à nous débarrasser d'une partie des simplifications implicites introduites dans les théories antérieures et montrer dans quelles mesures les résultats sont modifiés par ces généralisations. L'objet de la présente étude est le tenseur des interactions hydrodynamiques qui a été réduit à un scalaire par KIRKWOOD et RISEMAN ([1]) et utilisé ensuite par d'autres auteurs ([2,3]) dans leurs théroies de viscosité intrinsèque, de birégrinfence d'écoulement de pertes diélectriques.

En comparant les résultats expérimentaux de viscosité intrinsèque et de biréfringence d'écoulement, on trouve que, dans certains cas, la biréfringence indique une molécule parfaitement souple, la birégrinfence est proportionnelle au carré du gradient pour les masses très élevées du polystyrène, par exemple, mais d'autre part, le même échantillon possède une viscosité intrinsèque qui diminue rapidement avec le gradient ([4]), ce qui indique une molécule possédant une viscosité interne non négligeable; en effet il est évident, d'après les résultats théoriques connus jusqu'ici ([2,5]), que l'on ne peut obtenir la diminution de la viscosité intrinsèque avec le gradient qu'en introduisant la viscosité interne. A part cette différence importante, on ne peut expliquer le comportement de la viscosité intrinsèque en fonction du gradient pour une série de masses moléculaires par la viscosité interne ([4]). Il résulte de toutes ces considérations que la viscosité interne ne suffit pas à expliquer le phénomène de la variation de viscosité intrinsèque avec le gradient.

Ainsi que l'a déjà remarqué PETERLIN ([10]), c'est à cause de l'interaction hydrodynamique des segments que le coefficients de frottement est différent pour la pelote ou pour la molécule en chaîne allongée. Mais en attribuant un caractère purement scalaire à l'interaction hydrodynamique, PETERLIN a été amené à conclure à l'augmentation de la viscosité intrinsèque avec le gradient, ce qui n'est pas en accord avec l'expérience. L'auteur a essayé de trouver la cause de la diminution de la viscosité intrinsèque avec le gradient dans le caractère tensoriel de l'interaction hydrodynamique, sans introduire la viscosité interne de la macromolécule. La souplesse de la molécule n'est pas changée dans ce cas.

Comme les formules deviendraient trop compliquées en employant une des méthodes exactes ([3,6]), on s'est contenté d'estimer le résultat en prenant pour base le modèle de l'haltère. Si, avec ce modèle, nous tenons compte du caractère tensoriel de l'interaction hydrodynamique, nous trouvons que la constante de diffusion n'est plus scalaire mais tensorielle elle aussi. Autrement dit, la constante de diffusion pour la déformation n'est plus égale à celle de rotation.

La fonction de distribution de l'haltère dans le champ hydrodynamique.

On peut introduire formellement le coefficient de frottement; dans le système des coordonnées de la molécule, dans lequel l'extrémité de la molécule est située sur l'axe Z, à une distance r de l'origine, ce coefficient est donné par

$$\Lambda = \begin{vmatrix} \Lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \Lambda_x & 0 \\ 0 & 0 & \Lambda_z \end{vmatrix} \qquad (1)$$

Son expression dans le système des coordonnées fixe, obtenue par transformation tensorielle de (1), s'écrit en notation diadique :

$$\Lambda = \Lambda_X[1 + \delta(\boldsymbol{r} \cdot \cdot \boldsymbol{r})/r^2] \qquad (2)$$

où le vecteur r représente l'écart des extrémités de la molécule, et δ la différence relative des coefficients de frottement pour la rotation et la déformation.

$$\delta = (\Lambda_Z - \Lambda_X)/\Lambda_X$$

La valeur de δ sera déterminée dans la deuxième partie.

La constante de diffusion est donnée par

$$\mathbf{D} = kT\Lambda^{-1} = D\left[1 - \frac{\delta}{1+\delta}(\boldsymbol{r} \cdot \cdot \boldsymbol{r})/r^2\right] \qquad (3)$$

où Λ^{-1} est le tenseur inverse de Λ.

Dans le champ hydrodynamique, trois forces agissent sur l'extrémité de la molécule. Premièrement, le liquide s'écoulant avec la vitesse $\boldsymbol{v}$, exerce sur l'extrémité la force

$$\mathbf{F}_1 = \Lambda \boldsymbol{v} \qquad (4)$$

Deuxièmement, l'extrémité est soumise à la force statistique

$$\mathbf{F}_2 = -2\mu^2 kT\boldsymbol{r} \qquad (5)$$

où

$$\mu^2 = \frac{3}{2R^2} \qquad (6)$$

où R^2 est l'écart quadratique moyen des extrémités. Troisièmement, il reste encore la force du courant de diffusion qui est

$$\mathbf{F}_3 = -kT \text{ grad } \ln \Phi \qquad (7)$$

où Φ est la fonction de distribution des extrémités des molécules. En multipliant les forces (4), (5) et (7) par Λ^{-1} on obtient les vitesses correspondantes. Par la condition de continuité, on trouve l'équation différentielle pour la fonction de distribution Φ, qui est, dans l'état stationnaire, donnée par

$$\text{div}\left[\Phi \boldsymbol{v} - \frac{D}{1+\delta}\left(2\mu^2\Phi - \delta\frac{\boldsymbol{r}\text{ grad }\Phi}{r^2}\right)\boldsymbol{r} - D \text{ grad } \Phi\right] = 0 \qquad (8)$$

En l'absence du champ hydrodynamique, $v = 0$, la solution de (8) est nécessairement

$$\Phi_0 = (\mu^2/\pi)^{3/2} \exp(-\mu^2 r^2) \qquad (9)$$

résultat bien connu. D'autre part, si $\delta = 0$ et

$$\boldsymbol{v} = (qy, 0, 0) \qquad (10)$$

on obtient comme solution de l'équation ci-dessus, la fonction de distribution de HERMANS [7], déjà normée

$$\Phi = (\mu^2/\pi)^{3/2}(1 + \beta^2)^{-1/2} \exp\{-\mu^2[(x - \beta y)^2/(1 + \beta^2) + y^2 + z^2]\} \qquad (11)$$

où

$$\beta = q/4\mu^2 D \qquad (12)$$

L'auteur n'a pas réussi à trouver une solution générale de (8), mais ce n'est pas absolument nécessaire, puisqu'on peut à partir de l'équation même établir certaines relations entre les moyennes cherchées. En effet, pour une fonction arbitraire U dont le gradient ne présente pas de singularités à distance finie plus grandes que $1/r$, on a :

$$\overline{\boldsymbol{v} \cdot \text{grad } U} - 2\mu^2[D/(1+\delta)]\,\overline{\boldsymbol{r} \cdot \text{grad } U} - [\delta D/(1+\delta)]\,\overline{\text{div}(\boldsymbol{r} \cdot \text{grad } U) \cdot \boldsymbol{r}/r^2} + D\,\overline{\Delta U} = 0 \qquad (13)$$

La difficulté qui se présente, est que le nombre des moyennes augmente plus vite que le nombre des relations entre elles. On obtient par exemple

$$\begin{aligned} \overline{xy} &= (1+\delta)\beta\,\overline{y^2} - (3/2\mu^2)\delta\,\overline{(xy/r^2)} \\ \overline{y^2} &= (1+\delta)/2\mu^2 - (3/2\mu^2)\delta\,\overline{(y^2/r^2)} \\ \overline{r^2} &= 3/2\mu^2 + 2(1+\delta)\beta\,\overline{xy}. \end{aligned} \qquad (14)$$

Mais comme on peut s'attendre à ce que la valeur δ soit petite, voire mal déterminée, il est raisonnable de substituer, dans les derniers termes au second membre des relations (14) à la moyenne de chacun des rapports, le rapport des moyennes correspondantes, ce qui donne pour le produit $\overline{xy}$ moyen, auquel la viscosité intrinsèque est proportionnelle [7], l'équation de troisième ordre

$$\overline{xy} = (\beta/2\mu^2)\left\{\left[1 + \frac{4}{3}(1+\delta)\mu^2\beta\,\overline{xy}\right]\Big/\left(1 + \frac{4}{3}\mu^2\beta\,\overline{xy}\right)\right\}^2 \qquad (15)$$

La solution, développée en série de puissances de β, est

$$\overline{xy} = (\beta/2\mu^2)\left[1 + \frac{4}{3}\delta\beta^2 - \frac{4}{9}\delta(2 - 5\delta)\beta^4 + \frac{16}{27}\delta(1 + 2\delta + 2\delta^2)\beta^6 + \cdots\right] \qquad (16)$$

ce qui donne la variation relative de viscosité intrinsèque en fonction du gradient, lui-même proportionnel à β, quand la valeur de δ est connue.

Le caractère tensoriel des interactions hydrodynamiques.

Dans les relations ci-dessus, la différence relative des frottements, δ, a été introduite tout à fait for-

mellement. Pour déterminer le signe et la grandeur de δ, il faut se servir d'un modèle plus détaillé. Le modèle le mieux adapté à cette opération est celui de KIRKWOOD et RISEMAN [1]. Si l'on désigne par ζ le coefficient de frottement d'un segment isolé, v_l^0 la vitesse du liquide, non perturbée par la présence de la macromolécule, au point où se trouve le segment l, u_l la vitesse du segment l, et par $\mathbf{T}_{lk}$,

$$\mathbf{T}_{lk} = (1/8\pi\eta_0 r_{lk})[1 + (\boldsymbol{r}_{lk} \ldots \boldsymbol{r}_{lk})/r_0^2] \qquad (17)$$

le tenseur d'interaction hydrodynamique entre les segments k et l, alors la force qu'exerce le liquide sur le segment l est donnée par

$$\mathbf{F}_l = \zeta(\boldsymbol{v}_l^0 - \boldsymbol{u}_l) - \zeta \sum_{k=1}^{N} \mathbf{T}_{lk}\mathbf{F}_k \qquad (18)$$

Si les vitesses de $\boldsymbol{v}_l^0$ et u_l sont données et les distances entre les segments r_{lk} connues, la relation ci-dessus représente un système d'équations linéaires pour les forces $\mathbf{F}_l$. Toutefois, la solution complète n'étant pas envisagée pour l'instant, on peut se contenter pour la vitesse relative du segment l de l'expression :

$$\boldsymbol{v}_l^0 - \boldsymbol{u}_l = \mathbf{A}\boldsymbol{r}_{0l} \qquad (19)$$

où $\mathbf{A}$ est un tenseur arbitraire de composantes constantes, et $\boldsymbol{r}_{0l}$ le vecteur de position du segment l par rapport à l'origine de la molécule.

En cherchant la moyenne de l'équation (18), il faut tenir compte de ce que la macromolécule est orientée; en effet, nous avons, dans la première partie, employé le modèle de l'haltère, dans lequel le début de la molécule est situé à l'origine du système des coordonnées, tandis que la fin se trouve au point déterminé par le vecteur de position $\boldsymbol{r}$, désigné, dans le cas présent par $\boldsymbol{r}_n$. La fonction de distribution des distances entre les segments l et k est donnée dans ce cas, par KATCHALSKY, KÜNZLE et KUHN [8].

$$W_{lk} = (\lambda_{lk}/\pi)^{3/2} \exp\left\{-\lambda_{lk}\left(\boldsymbol{r}_{lk} + \frac{l-k}{N}\boldsymbol{r}_N\right)^2\right\} \qquad (20)$$

où

$$\lambda_{lk} = \frac{N^2}{2R^2|l-k|(N-|l-k|)} \qquad (21)$$

Il faut souligner ici, que la fonction de distribution (20) est établie dans l'hypothèse de molécules non-déformées par le champ hydrodynamique. Or, si nous l'utilisons pour des molécules déformées, nous réduisons toutes les déformations aux extensions simples dans la direction des extrémités, ce qui est en accord avec le modèle en haltère. Ceci est plus correct que le procédé de KIRKWOOD et RISEMAN [1] qui ont utilisé la distribution de GAUSS pour les distances entre les segments, procédé qui n'est justifié que pour les gradients infiniment petits, quand la déformation de la molécule dans le champ hydrodynamique est négligeable. Dans le cas des gradients élevés, qui nous intéresse ici, il faut se débarrasser de toutes les hypothèses qui admettent la symétrie sphérique des molécules en chaînes. La première approximation, meilleure que la distribution de GAUSS pour la description de la constitution et de la forme de la macromolécule, quand il est nécessaire de tenir compte de sa déformation et de son orientation, est sans doute, la fonction (20).

Le système des coordonnées associé à la macromolécule, dans lequel r_N est situé le long de l'axe Z, sera utilisé ensuite. Dans ces ystème, la valeur moyenne du tenseur des interactions hydrodynamiques, calculée à l'aide de la fonction de distribution (20) est égale à :

$$\overline{\mathbf{T}_{lk}} = (1/8\pi\eta_0 R)\begin{vmatrix} H & O & O \\ O & H & O \\ O & O & G \end{vmatrix} \qquad (22)$$

où les fonctions H et G sont données par

$$\begin{aligned} H &= (N/|l-k|)(R/r_N)[1 + 1/2x^2)\Phi(x) - e^{-x^2}/\sqrt{\pi}x] \\ G &= 2(N/|l-k|)(R/r_N)[1 - 1/2x^2)\Phi(x) + e^{-x^2}/\sqrt{\pi}x] \end{aligned} \qquad (23)$$

La fonction $\Phi(x)$ est l'intégrale d'erreur, et le paramètre x est déterminé par :

$$x^2 = (3/2)(r_N/R)^2|l-k| \big/ (N-|l-k|) \qquad (24)$$

Si les valeurs de x sont petites, les fonctions G et H sont égales entre elles et coïncident avec l'expression simplifiée de KIRKWOOD et RISEMAN dans le cas de segments voisins.

$$\underset{x \to 0}{H} = \underset{x \to 0}{G} = (8/\sqrt{6\pi})N[|l-k|(N-|l-k|)]^{-1/2} \qquad (25)$$

Le paramètre x est petit, sauf pour des segments voisins, quand l'écart quadratique est petit par rapport à sa valeur moyenne. Dans ce cas, l'expression simplifiée par KIRKWOOD et RISEMAN est justifiée aussi, parce que la molécule possède une symétrie sphérique et que le tenseur des interactions se réduit à un scalaire.

Pour les valeurs grandes du paramètre x, G est deux fois plus grand que H

$$\underset{x \to \infty}{2H} = \underset{x \to \infty}{G} = 2(R/r_N)N/|l-k| \qquad (26)$$

Voici précisément, comme l'a déjà supposé ZIMM [3], la raison, pour laquelle les théories précédentes, qui emploient l'approximation de KIRKWOOD et RISEMAN, n'ont pas réussi à expliquer le comportement de la viscosité intrinsèque en fonction du gradient. C'est que le paramètre x est grand, quand r_N est comparable à R ou grand relativement à R, ainsi que

dans le cas de segments à grandes distances, c'est-

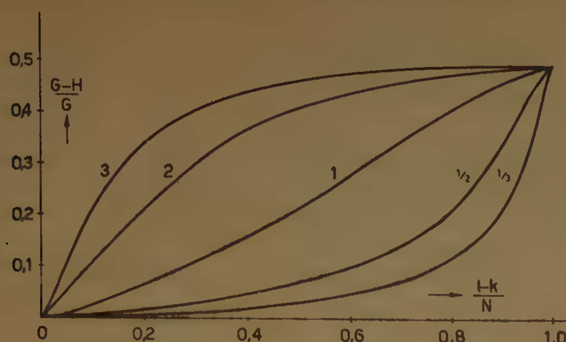


Fig. 1. — Différence relative des fonctions G et H en fonction de la différence $(l-k)$N pour diverses valeurs du rapport r_NR.

à-dire, lorsque la différence $|l-k|$ est comparable au nombre N des segments de la chaîne. Il est vrai que l'action hydrodynamique diminue avec la distance, mais comme l'inverse de la distance et la contribution des segments plus lointains est assez grande malgré leur nombre relativement petit, pour ne pas nous permettre de la négliger. C'est pourquoi il faut tenir compte du caractère tensoriel des interactions hydrodynamiques.

Pour la valeur moyenne du vecteur $\mathbf{r}_{0l}$ on obtient avec la fonction de distribution (20)

$$\overline{\mathbf{r}_{0l}} = \left(0,\ 0,\ \frac{l}{N}\, r_N\right) \qquad (27)$$

N'ayant pas d'autre prétention que d'obtenir une estimation approximative du δ, nous pouvons nous servir d'une série de simplifications pour la résolution du système. Évidemment, il faut d'abord échanger la moyenne du produit du tenseur T_{lk} et de la force F_k par le produit de leurs valeurs moyennes. Ensuite, remplacer les sommes par les intégrales, ce qui est justifié lorsque le nombre des segments N est suffisamment grand. Or, les équations intégrales obtenues de cette manière ne sont pas à proprement parler résolubles, puisque le paramètre de l'équation intégrale λ n'est plus petit; il est proportionnel à la racine carrée du nombre des segments

$$\lambda = \frac{\zeta N}{8\pi\eta_0 R} \qquad (28)$$

ce qui ne permet pas de développer l'équation intégrale en série de puissances de λ. Mais on peut trouver une solution approximative en remplaçant le noyau de l'équation, G et H par leurs valeurs moyennes [9]. Les valeurs moyennes de G et H ne sont pas déterminées ici, et nous allons les estimer plus loin.

Pour les composantes du tenseur de frottement, introduit au début de la première partie, sans tenir compte de son rapport avec les paramètres caractérisant la macromolécule, on obtient par ce procédé l'estimation suivante :

$$\Lambda_x = \frac{\frac{1}{4}\zeta N}{1 + \lambda \overline{H}} \qquad \Delta_z = \frac{\frac{1}{4}\zeta N}{1 + \lambda \overline{G}} \qquad (29)$$

La différence relative des coefficients de frottement pour la rotation et pour la déformation ainsi obtenue est :

$$\delta = -\lambda \frac{\overline{G} - \overline{H}}{1 + \lambda \overline{G}} \qquad (30)$$

Par rapport au paramètre λ qui est proportionnel à la racine carrée de N, on peut négliger l'unité dans le dénominateur lorsque N est grand. Des valeurs limites de G et H (25) et (26), il apparaît que la valeur de δ se trouve comprise entre $-\frac{1}{2}$ et 0. D'après l'estimation graphique la valeur du rapport r_N/R est égale à un, ce qui nous donne la valeur approximative

$$\delta \simeq -0{,}14 \qquad (31)$$

Malheureusement, on perd par tous ces procédés de simplification, une série de détails, dont un surtout est d'une importance considérable au point de vue expérimental : c'est l'influence de la qualité du solvant. Avec la qualité du solvant, l'écart moyen change, et cette variation a échappé à notre calcul. C'est pourquoi on ne peut s'attendre à un accord parfait entre la théorie et l'expérience pour la valeur obtenue de δ en général. L'estimation (31) nous sert uniquement à donner l'ordre de grandeur de δ, et par un choix approprié de ce dernier, on peut obtenir l'accord avec l'expérience. En outre, on ne

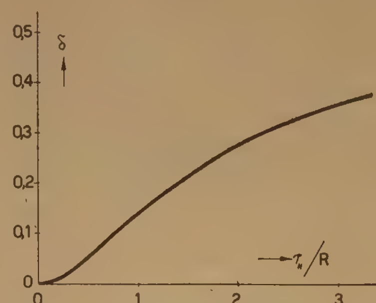


Fig. 2. — Différence relative des coefficients de frottement, δ, en fonction du rapport r_NR.

saurait exiger l'accord entre les courbes théoriques et expérimentale à toutes les valeurs du gradient, puisque δ lui-même est une fonction du gradient

par l'intermédiaire du r_N. Ce dernier change avec le gradient, et il faudrait à proprement parler trouver la moyenne de δ au moyen de la fonction de distribution de r_N, introduite dans la première partie. Or la déformation, c'est-à-dire l'augmentation de r_N étant négligeable aux petits gradients, on peut prévoir d'obtenir un accord au moins dans le domaine initial des gradients. En introduisant pour δ la valeur ci-dessus, la viscosité intrinsèque en fonction du paramètre β s'exprime par la série:

$$[\eta] = [\eta]_0(1 - 0{,}187\beta^2 + 0{,}08\beta^4 - 0{,}06\beta^6 + \cdots) \quad (32)$$

La comparaison avec les résultats expérimentaux obtenus pour le polystyrène en solution dans le benzène et la MEK montre un accord satisfaisant (4).

Il est intéressant de noter que la valeur limite pour les gradients infinis est

$$[\eta]_\infty = [\eta]_0(1 + \delta)^2 \quad (33)$$

Cette relation donne dans le cas où $\delta = -0{,}14$ la valeur approximative 0,7. Mais comme δ tend vers $-1/2$ lorsque le gradient tend vers l'infini, on peut prévoir que la valeur limite de la viscosité intrinsèque tombe à 25 % de sa valeur à gradient

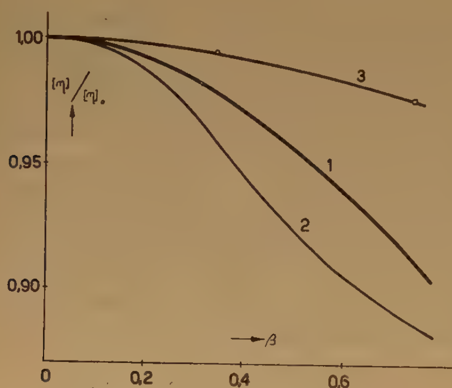


Fig. 3. — Viscosité intrinsèque relative en fonction du paramètre β.
1 Courbe théorique d'après l'équation (32).
2 Courbe expérimentale obtenue dans le benzène pour des polystyrolènes de masses moléculaires différentes.
3 Courbe expérimentale relative à l'échantillon du polystyrène 1 F11 dans la méthyl-éthyl-cétone.

zéro. Malheureusement, la valeur limite expérimentale n'a pas encore été déterminée et, pour le moment, on ne peut rien dire à ce sujet.

Conclusion.

La viscosité intrinsèque des molécules en chaînes souples diminue avec l'augmentation du gradient par suite de la différence des coefficients de frottement de rotation et de déformation. La valeur relative de celle-ci se trouve comprise entre 0 et $-\frac{1}{2}$ et elle est estimée à $-0{,}1$ environ. Elle est calculée en tenant compte du caractère tensoriel des interactions hydrodynamiques.

La viscosité intrinsèque développée en série de puissances du gradient ne contient que les termes de puissances paires.

Le résultat obtenu exprimé à l'aide des variables réduites conduit à la même courbe pour toutes les masses moléculaires.

L'influence du solvant est négligée dans la présente théorie.

L'auteur tient à exprimer à MM. les Professeurs Ch. Sadron et A. Peterlin sa profonde gratitude pour le concours précieux qu'ils lui ont apporté par des discussions et par leurs suggestions; il remercie M. J. Leray de son aide lors de la rédaction de cet article.

BBILIOGRAPHIE

(1) J. G. Kirkwood et J. Riseman. — *J. Chem. Phys.*, 1948, **16**, 565.
(2) R. Cerf. — Communication personnelle.
(3) B. H. Zimm. — *J. Chem. Phys.* (sous presse).
(4) M. Čopič. — *J. Chim. Phys.*
(5) W. Kuhn et H. Kuhn. — *Helv. Chim. Acta*, 1945, **28**, 1533.
(6) J. Kirkwood. — *Rec. Chim. Trav.* Pays-Bas, 1949, **68**, 649. *J. Pol. Sci.* 1954, **12**, 1.
(7) J. J. Hermans. — *Physica*, 1943, **10**, 777.
(8) A. Katchalsky, O. Kunzle et W. Kuhn. — *J. Pol. Sci.*, 1950, **5**, 283.
(9) A. Peterlin. — Les grosses molécules en solution. p. 70. Intern. Congrès, Paris, 1948.
(10) A. Peterlin. — *J. Pol. Sci.* 1952, **8**, 622.

N° 56. — CONDUCTIBILITÉ ET PROPRIÉTÉS CONNEXES DE HF LIQUIDE,

par Mme E. DARMOIS.

[*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.2.56.)

SOMMAIRE

L'essentiel du travail est l'explication des mesures de conductibilité de la littérature pour des solutions de diverses substances dans HF pur. On a extrapolé les Λ_∞ et proposé divers schémas de dissociation électrolytique. KF serait dissocié en K^+ et F_2H^-, on calcule les Λ_∞ de ces deux ions. H_2O serait dissocié en H_3O^+ et F_2H^-. L'attaque du verre par HF aurait lieu par HF non dissocié ou mieux H_2F_2. NO_3K donnerait, avec HF, NO_3H et KF, celui-ci se dissociant comme plus haut et NO_3H donnant NO_2^- et un proton encagé entre des molécules HF.

Un travail dû à E. Safari s'est occupé il y a quelque temps des propriétés spectrales de HF (1); dans la partie bibliographique de ce travail, on trouvera ce qui concerne l'association de HF à l'état gazeux, le spectre d'absorption infrarouge, les quelques travaux effectués dans l'ultraviolet, l'étude du spectre Raman. Dans la partie expérimentale, nous signalerons la préparation à partir de KHF^2. Comme HF doit être autant que possible « spectroscopiquement pur », cette préparation a été soigneusement étudiée.

Les propriétés de HF pur liquide varient beaucoup suivant les auteurs. Nous étudierons surtout ici la conductibilité électrique de l'acide et celle de diverses solutions dans cet acide. D'après Hill et Sirkar (2) (1910) la conductibilité du corps pur à la température ordinaire serait $2{,}69.10^{-2}$. Fredenhagen et Cadenbach (1928) ont obtenu (3) un liquide dont la conductibilité est près de 2 000 fois plus faible : $1{,}4.10^{-5}$. Sur ce liquide, Fredenhagen et Dahmlos (1928) (4) ont mesuré la constante diélectrique à diverses températures; les résultats sont les suivants :

t (°C)	—73	—70	—62	—57	0
ε	174,8	173,2	134,2	110,5	83,6

Avec une C. D. aussi grande, il était probable que le liquide devait être très ionisant. Dans un travail très étendu (1930) sur la conductibilité de solutions diverses dans HF pur (5), Fredenhagen et Cadenbach utilisent un acide dont la conductibilité à l'état pur ne descend pas au-dessous de 5.10^{-4} à — 15° C. Comme la conductibilité de la substance dissoute s'obtient en retranchant de la conductibilité mesurée celle propre du solvant, il faudra faire attention dans l'utilisation des mesures en solution étendue. Par exemple, pour une solution 0,013 M en H_2O,F. et C. indiquent $X_{15} = 0{,}00305$ pour la solution et 0,00057 pour le solvant, soit le 1/6 de celle de la solution. Les auteurs ont calculé la conductibilité molaire (ou équivalente), mais ne l'ont pas extrapolée pour une concentration nulle. Nous avons utilisé leurs mesures en portant, comme d'usage, en abscisse la racine carrée de la concentration molaire que F. et C. appellent *n*. Quelques-unes des courbes obtenues sont reproduites sur les figures 1 à 5, à savoir :

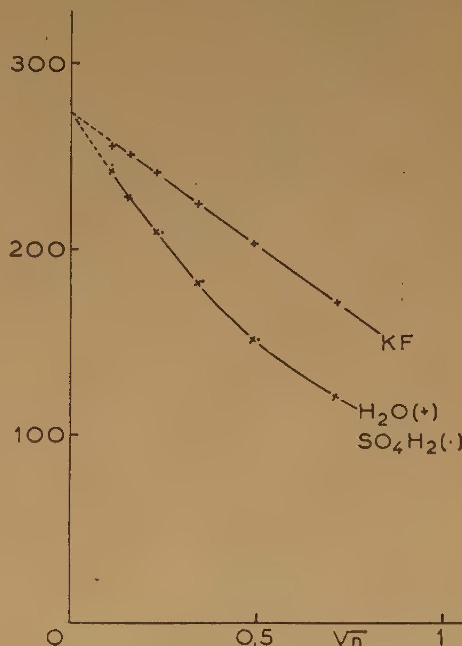


Fig. 1.

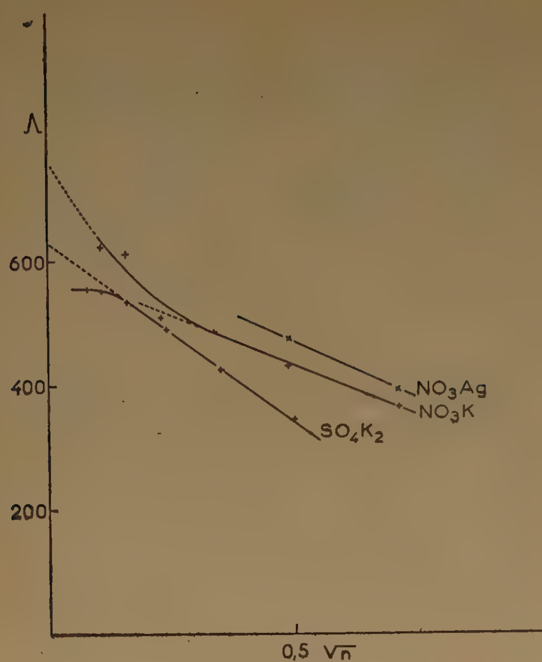


Fig. 2.

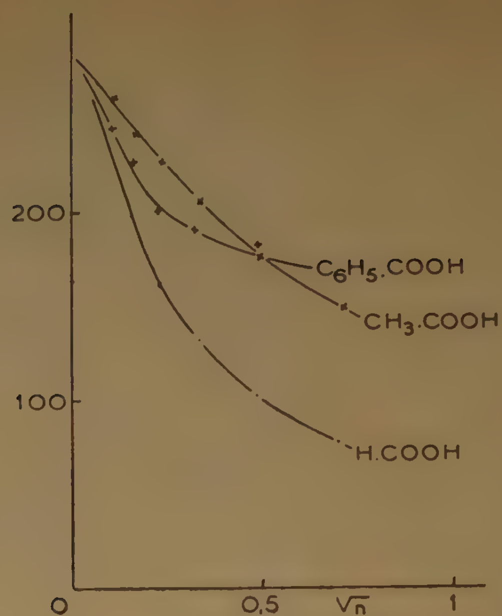


Fig. 4.

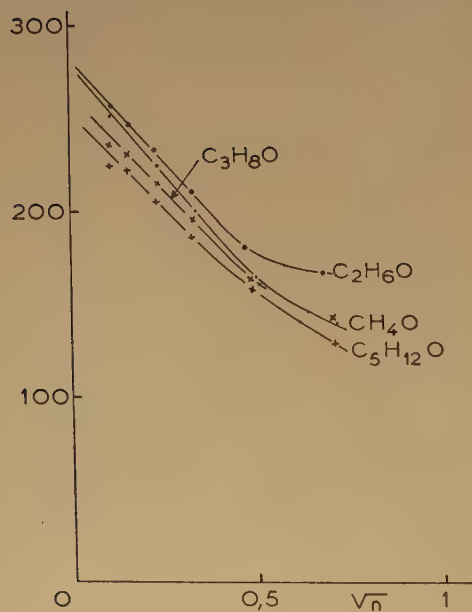


Fig. 3.

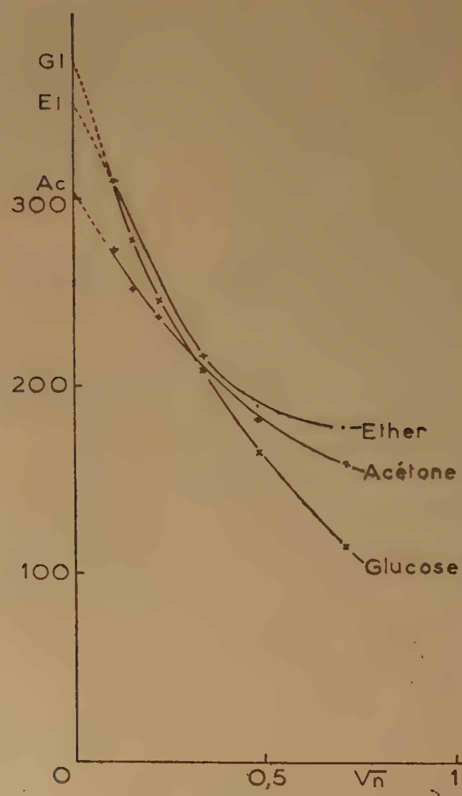


Fig. 5.

Fig. 1 : KF, H_2O et SO_4H_2.
Fig. 2 : NO_3Ag, NO_3K, SO_4K_2.
Fig. 3 : méthanol, éthanol, C_3H_8O, $C_5H_{12}O$.

Fig. 4 : $CH_3.COOH$, $H.COOH$, $C_6H_5.COOH$.
Fig. 5 : éther, acétone, glucose.

La courbe relative à KF est une droite; l'extrapolation pour $n = 0$ est assez sûre dans ce cas; elle donne $\Lambda_\infty^{-15} = 275$. Les autres corps dissous donnent des courbes $\Lambda = f(\sqrt{n})$ plus ou moins éloignées d'une droite; l'extrapolation est donc moins sûre; elle donne les valeurs suivantes :

Subs. diss.	H_2O	CH_4O	C_2H_6O	SO_4H_2	SO_4K_2	NO_3K	Ether	Acétone
Λ_∞^{15}	270	280	280	280	560-630	600-750	350	300

Nous allons passer successivement en revue ces corps dissous et chercher quels peuvent être les ions donnés par leur dissociation.

Fluorure de potassium. — L'hypothèse la plus simple est celle des ions K^+ et F^-. On sait que, dans les cristaux, ces deux ions ont le même rayon 1,33 A; on devrait s'attendre à des conductibilités limites du même ordre pour les deux ions, soit 140 pour chacun.

On a toutefois signalé à maintes reprises, en solution aqueuse, la possibilité d'un ion HF_2 ou $HF + F^-$. PICK (1912) montre [6] que, à côté de HF monomère (acide faible) et de ses ions H^+ et F^-, il existerait des ions F_2H^- provenant d'un acide fort H_2F_2. Les deux constantes de dissociation à 25° C sont estimées à $K_1 = 7{,}2.10^{-4}$ et $K_2 = 5{,}5$; elles se réfèrent respectivement aux deux réactions



$$HF \rightleftharpoons H^+ + F^- \qquad \text{et} \qquad HF + F^- \rightleftharpoons HF_2^-.$$

DAVIES et HUDDLESTON, puis ANTHONY et HUDDLESTON (1924-1925) confirment ces résultats (7) en étudiant les nombres de transport et la cryométrie de HF dans l'eau; ils trouvent $K_2 = 4{,}7$. ROTH et autres (1937) s'occupent des chaleurs de dilution [8]. WOOSTER (1939) étudie la conductibilité des solutions de HF, de KHF_2, les nombres de transport [9]; il propose $K_2 = 2{,}80$. BROENE et de VRIES (1947) traitent des f.e.m. des piles de concentration [10]; ces auteurs adoptent par exemple $K_1 = 6{,}7.10^{-4}$ et $K_2 = 3{,}96$. Nous avons calculé, avec $K_1 = 8.10^{-4}$ et $K_2 = 4$ les valeurs suivantes pour une concentration totale 1,0 M en HF

[HF] non diss.	$[F^-]$	$[F_2H^-]$	$[H^+]$
0,900	0,012	0,044	0,056

Si la constante K garde une valeur du même ordre dans les solutions concentrées, il ne doit plus y avoir d'ions F^-, mais uniquement des ions F_2H^-; ce serait le cas dans l'acide pur pour les solutions de KF; l'autre ion de KF serait toujours K^+.

Or, on peut calculer la conductibilité de l'ion K^+ si on connaît la viscosité de HF liquide et si on admet la formule de STOKES. La viscosité de HF a été mesurée par SIMONS et DRESDNER à diverses températures [11]; nous reproduisons quelques-uns de leurs nombres.

t (°C)	—68,75	—56,25	—43,75	—31,25	—25,0	—18,75
η (millip)	9,14	6,66	4,98	3,87	3,50	3,20

t	—12,5	—6,25	0	+6,25
η	2,96	2,74	2,56	2,40

Pour —15° C, on interpole 3,06 millipoise. Si on admet la formule $r_s(A) = 0{,}819/l\eta$ pour le calcul du rayon en solution, les valeurs $\eta = 0{,}00306$ et $r_s = 1{,}33$ donnent $l = 200$ environ pour la mobilité limite de l'ion K^+. On aurait alors pour F_2H^- la mobilité $l = 75$; la même formule permet de calculer r_s pour l'ion F_2H^-; elle donne $r_s = 3{,}57$ A.

Dans la littérature, à propos de l'ion F_2H^-, on trouve que la distance FHF est 2,26 A. Si le noyau H est à égale distance des deux noyaux F, la distance HF est 1,13 A. On s'accorde généralement à admettre que la formule de l'ion peut s'écrire



$$:\ddot{F}:H\,:\ddot{F}:$$

où les points représentent les électrons de liaison. Dans cette formule symétrique, le H central possèderait deux électrons; ce serait donc un ion H^- et les F latéraux seraient des atomes.

Le rayon de l'atome F est mal connu; mais on connaît assez bien ceux des atomes Cl, Br, I et ceux

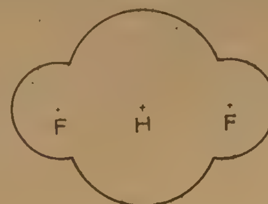


Fig. 6.

des ions Cl^-, Br^-, I^-; ce sont respectivement 1,08; 1,20; 1,37 A pour les atomes et 1,80; 1,98; 2,20 A pour les ions. En passant de l'ion à l'atome, r diminue de 0,72; 0,78; 0,83 A. En traçant une courbe avec ces nombres en ordonnée et les numéros atomiques

en abscisse, on extrapole 0,70 pour F, ce qui donne $r_F = 1,33 - 0,70 = 0,63$ A. La longueur de l'ion serait ainsi 2,26 + 1,26 = 3,52 A; cette longueur est pratiquement égale au r_s calculé. Dans la littérature on trouve pour le rayon de l'ion H^- des nombres de l'ordre de 1,3 A; la largeur de l'ion au droit de H serait donc environ 2,60 A. La figure 6 représente l'ion d'après ces données.

Eau. — La dissociation de l'eau pourrait donner les ions H^+ et OH^-; ce dernier ion paraît exclu à cause du caractère basique de OH^-, impossible dans l'acide HF. FREDENHAGEN et CADENBACH supposent une dissociation suivant l'équation



$$H_2O + HF = (H_3O)^+ + F^-.$$

D'après ce qui précède, il faudrait remplacer F^- par F_2H^-. Pour ce qui concerne l'ion $(H_3O)^+$, j'ai montré, en collaboration avec E. DARMOIS [12], que cet ion n'existe pas dans l'eau, l'ion hydrogène étant dans ce solvant un proton « encagé » entre des molécules d'eau. Cette conception explique, non seulement la grande conductibilité de H^+, mais le rapport des conductibilités de H^+ et D^+, la grande chaleur d'hydratation de ces deux ions, etc.

En fait, on n'a trouvé l'ion $(H_3O)^+$ ni en solution étendue ni en solution concentrée de HCl par exemple.

Pour les solutions dans les alcools méthylique et éthylique, la même conception peut s'appliquer. Le Λ_∞ de H^+ dans CH_4O est 143 à 25° C et celui de K^+ est 53,7; même remarque pour C_2H_6O avec les nombres 59,5 et 22. Il n'en est plus de même dans l'acétone où H^+ donne 88 et K^+ 82. Comme il est très difficile de dessécher l'acétone, il est très possible que H^+ y soit solvaté par des molécules H_2O.

Si l'ion $(H_3O)^+$ existe dans HF pur et s'il y est stable, son rayon doit être voisin de celui de la molécule d'eau (1,38 A), mais plutôt inférieur.

Il serait donc très voisin de celui de K^+ et cela expliquerait que le Λ_∞ de l'eau soit du même ordre que celui de KF. Si cette conception est correcte, il serait intéressant d'essayer si l'ion $(H_3O)^+$ possède un spectre RAMAN; on devra retrouver en même temps celui de l'ion F_2H^-.

La dissociation de l'eau doit au total s'écrire $H_2O + 2HF \rightleftharpoons (H_3O)^+ + F_2H^-$. Si on applique à cette réaction la loi d'action de masses, cette loi fournit la formule de dilution $\frac{\Lambda^2 n}{\Lambda_\infty(\Lambda_\infty - \Lambda)} = K$ où n est la concentration. $\Lambda_\infty = 270$; pour $n = 1/4$, on a $\Lambda = 150$; on en tire K = 0, 1736. Avec cette valeur, on peut calculer Λ pour $n = 1/2$; on trouve 119 (expé. 121). Pour la même concentration, le calcul donne $[H_3O^+] = 0,17$. La dissociation ci-dessus obéirait donc à la formule de dilution.

Nature de la conductibilité de HF *pur.* — La conductibilité de HCl liquide à — 80° C est de l'ordre de 10^{-6}, celle de HF à — 15° est, comme nous l'avons vu, très variable suivant les auteurs. Il est très possible que cette conductibilité soit due tout simplement à l'eau dont il est difficile de débarrasser HF. La conductibilité 10^{-5} pourrait correspondre à une teneur en eau de 10^{-7} en poids.

Si la conductibilité est réellement due à HF, il faut y supposer une dissociation analogue à celle de l'eau pure, soit



$$HF \rightarrow H^+ + F^- \quad \text{ou mieux} \quad H^+ + F_2H^-.$$

Nous montrerons plus loin que l'ion H^+ peut très bien être un proton libre, comme nous l'avons supposé dans l'eau. En admettant pour les Λ_∞ de H^+ et F_2H^- les valeurs 350 et 75, la conductibilité $X = 10^{-5}$ correspond à un facteur de dissociation de l'ordre de 10^{-6}.

Certains auteurs ont aussi supposé l'existence d'un ion H_2F^+ analogue à H_3O^+. Dans le laboratoire de E. DARMOIS, Mlle F. PERRIER [13] a étudié par électrométrie et polarimétrie (mutarotation du glucose) les mélanges de HF avec des acides forts en solution aqueuse concentrée. L'acidité de ces mélanges est celle que peut faire prévoir la règle des mélanges. Nous verrons un peu plus loin que, dans HF pur, il existe peu ou pas du tout de composés capables de donner des protons à HF.

E. DARMOIS a publié une série de résultats relatifs à l'attaque du verre par HF et les fluorures [14]. La publication de 1935 décrit une méthode originale permettant de comparer les vitesses d'attaque de différents verres par une solution très étendue de HF; l'influence des sels neutres sur cette vitesse d'attaque doit être rapprochée de celle des acides forts signalée dans la publication de 1947 et dont nous disons quelques mots.

On attaque à 20° C des baguettes de verre (poids 30 g, surface 135 cm²) par les mélanges dont la composition suit. On détermine la perte de poids Δp du verre au bout d'un certain temps.

Mélanges acides	Δ_p
HF 4,5 N	0,735 g
HF 4,5 N + HCl N	0,929
HF 4,5 N + HCl 3 N	1,175
HF 4,5 N + ClO_4H 3 N	1,182

On voit que la présence de l'acide fort augmente la vitesse d'attaque.

A ce propos certains auteurs ont de nouveau parlé des ions H_2F^+. E. DARMOIS (1947) a proposé une explication plus simple; l'attaque aurait lieu par HF non dissocié, dont la dissociation rétrograde en présence d'un acide fort. J'ai soumis la question au calcul.

1° En supposant une seule dissociation, celle de HF, avec la constante K_1 vue plus haut, on trouve pour la solution 4,5 N de HF, la concentration [HF] = 4,44. Pour l'addition de 3HCl, [HF] = 4,500. La variation de [HF] est insuffisante pour expliquer que la vitesse passe de 0,73 à 1,18.

2° En admettant la formation d'ions F_2H^-, avec les constantes $K_1 = 8.10^{-4}$ et $K_2 = 4$. Pour la solution 4,5 N de HF, on trouve

$$[HF] = 4{,}04 \quad [F_2H^-] = 0{,}223 \quad [F^-] = 0{,}014 \quad [H^+] = 0{,}237.$$

Pour le mélange 4,5 N HF + HCl 3 N, les valeurs de K_1 et K_2 rapportées aux concentrations doivent changer. En continuant à appeler $[H^+]$... les concentrations, on aurait

$$\frac{[H^+]\,[F^-]}{[HF]} f_{H^+} f_{F^-} = K_1.$$

Dans HCl 3 N, le produit des facteurs d'activité est plus grand que l'unité, donc $K_1(c)$ est inférieur à 8.10^{-4}. De même

$$\frac{[F_2H^-]}{[F^-]\,[HF]} \frac{f_{F_2H^-}}{f_{F^-}} = K_2.$$

Cette fois $K_2(c)$ serait peu différent de 4.

Nous avons pris $K_1(c) = 4.10^{-4}$ et $K_2(c) = 4$; on calcule ainsi

$$[HF] = 4{,}478 \; [F_2H^-] = 0{,}0107 \; [H^+] = 3{,}011 \; [F^-] = 0{,}0006.$$

De nouveau la variation de [HF] ne peut expliquer celle de la vitesse d'attaque.

3° Les auteurs ont tous admis une dissociation totale de l'acide H_2F_2.

Il est possible que ce ne soit pas exact, auquel cas ce serait cet acide non dissocié qui attaquerait le verre. La dissociation de cet acide aurait lieu suivant la réaction



$$H_2F_2 \rightleftharpoons H^+ + F_2H^- \quad \text{avec} \quad \frac{[H^+]\,[F_2H^-]}{[F_2H_2]} = K_3.$$

Comme plus haut, le K_3 dans HF 4,5 N aurait une certaine valeur; il serait plus faible dans le mélange avec HCl, soit K_3/p. Avec les nombres du paragraphe précédent, on aurait

$$K_3 = \frac{0{,}223.0{,}237}{[F^2H_2]_1} \quad \text{et} \quad K_3/p = \frac{3{,}011.0{,}0107}{[F_2H_2]_2}$$

soit

$$p = \frac{[F_2H_2]_2}{[F_2H_2]_1} \frac{0{,}223{,}0{,}237}{3{,}011.0{,}0107}$$

en admettant $\frac{[F_2H_2]_2}{[F_2H_2]_1} = 118/73 = 5/3$ environ, cela donne $p = 2{,}74$, ce qui est très possible. Il restera en tout cas à expliquer pourquoi HF est un acide faible et H_2F_2 un acide fort; nous espérons y revenir un jour. Nous pouvons maintenant fermer cette longue parenthèse sur HF pur et revenir à l'étude des solutions dans ce liquide.

Solutions d'acide sulfurique. SO_4H_2 donne exactement le même Λ_∞ que l'eau. F. et C. supposent que $SO_3(OH)$ réagirait sur HF en donnant le composé SO_3HF qui ne serait pas ionisé et H_2O, d'où équivalence entre SO_4H_2 et H_2O au point de vue des conductibilités. Nous n'avons pas d'autre explication à proposer.

Nitrate de potassium. F. et C. admettent la réaction



$$NO_3K + 2\,HF = K^+ + (NO_3H \cdot H)^+ + 2\,F^-$$

Comme plus haut, on remplacera F^- par F_2H^-. En admettant 750 pour le Λ_∞ de NO_3K et les chiffres donnés plus haut pour K^+ et F_2H^-, on trouve pour l'ion $(NO_3H.H)^+$ environ 400. Étant donné les dimensions probables de cet ion, 400 est un nombre impossible. Nous proposons une autre explication.

NO_3K réagirait avec une molécule HF pour donner NO_3H et KF. Pourquoi ne pas supposer que NO_3H se dissocie en NO_3^- et un proton, comme dans l'eau? Le proton serait « encagé » entre des molécules HF et serait entraîné dans le sens du champ. D'après la diffraction des électrons dans HF solide, la distance FHF serait 2,55 A. On peut imaginer, comme pour H_2O, que F est le centre de la molécule qui aurait ainsi un rayon R = 1,275 A.

Au centre d'un groupement de 4 molécules existe une cavité de rayon $r = R(\sqrt{3/2} - 1)$. Par rapport à l'eau, la réduction de r est dans le rapport 1,28/1,38 = 0,92; le chemin moyen λ serait réduit dans la même proportion; mais Λ est proportionnel à $\lambda/\sqrt{T}$; T est réduit dans le rapport 258/298 et $\sqrt{T}$ dans le rapport 0,93. Λ serait donc de l'ordre de celui observé dans l'eau à 25° C, soit 350 environ. Cette hypothèse donnerait environ 120 pour la mobilité limite de NO_3^- (750-280-350). En admettant 2,45 A pour le rayon de cet ion, la formule de Stokes donne 109 pour la mobilité. La concordance est suffisante, vu les approximations faites.

Sulfate de potassium. — D'après Fredenhagen et Cadenbach, on aurait la réaction



$$SO_4K_2 + 3\,HF = 2\,KF + H_2O + SO_3HF$$

De nouveau SO_3HF serait supposé non dissocié. D'après ce que nous avons dit précédemment, il faudrait admettre un Λ_∞ de 3 280 = 840 au lieu de 620 maximum.

L'hypothèse $SO_4K_2 + 2HF = SO_4H_2 + 2KF$ n'est pas meilleure puisqu'elle conduit aussi à 840.

Il est possible que l'on ait formation du bisulfate suivant la réaction



$$SO_4K_2 + HF = SO_4HK + KF = SO_4H^- + 2K^+ + F^-(F_2H^-).$$

Pour l'ensemble $2K^+ + F_2H^-$ nous avons trouvé 475, reste pour SO_4H^- un nombre qui peut varier de 85 à 155. Les r_s correspondants sont 3,2 et 1,76 A. Il faut les comparer au rayon « cristallin » de SO_4H^-. J'ai employé pour cette comparaison la méthode que j'ai indiquée ailleurs [15]. La densité du bisulfate est 2,355; le volume d'une molécule est 96,2 A³; en admettant pour l'ion K^+ la valeur 19 A³, il reste pour l'ion SO_4H^- 77,2 A³, moyennant quoi le rayon de l'ion se calcule à 2,1 A, valeur comprise entre les deux r_s ci-dessus. Cette concordance approchée est tout ce qu'on peut espérer des approximations faites; l'ion SO_4H^- n'est probablement pas sphérique et la formule de STOKES le suppose ainsi.

Produits organiques. — Alcools. — La figure 3 réunit les résultats concernant les alcools méthylique, éthylique, propylique, amylique. Les Λ_∞ extrapolés sont respectivement 280, 285, 265, 250. D'après F. et C. on aurait affaire aux réactions



$$R.OH + HF = R.OH_2^+ + F^-$$

où on postule de nouveau la formation d'ions tels que $(CH_4O.H)^+$. Ces ions devraient avoir à dilution infinie les Λ respectifs de 205, 210, 190, 175. Cette hypothèse ne semble pas satisfaisante, les dimensions de ces ions devant augmenter considérablement de CH_4O à $C_5H_{12}O$. Une autre hypothèse serait plus convenable; on aurait les réactions



$$R.OH + HF = RF + H_2O.$$

Pour les deux premiers alcools, le Λ est presqu'exactement celui de l'eau; pour les deux autres, la réaction ne serait pas tout à fait complète.

Acides. — La figure 4 montre les résultats pour les acides formique, acétique, benzoïque. Très nettement pour ces 3 acides le Λ semble 280, soit celui de l'eau. On est presque forcé d'admettre la réaction $RCOOH + HF = R.CO.F + H_2O$, ce qui rapproche les acides des alcools.

L'acétate de potassium, d'après les nombres de F. et C. semble nettement décomposé en KF et $C_2H_4O_2$.

Ether, acétone, glucose. — La figure 5 donne les courbes pour ces 3 produits.

Les Λ sont respectivement 300, 350, 380; la formation d'eau à raison de 1 mole pour 1 mole de produit semble exclue; une addition de HF est probable.

CONCLUSION

Nous avons proposé plus haut quelques conceptions qui diffèrent de celles admises couramment dans la littérature. Nous en rappelons quelques-unes.

1) D'après la littérature, l'auto-ionisation de HF aurait lieu suivant la réaction $2HF = FH_2^+ + F^-$.

Nous sommes au contraire d'avis que H_2F^+ n'existe pas, que F^- est remplacé par F_2H^-. D'ailleurs la conductibilité de HF pur est peut-être due à l'eau qu'il retient.

2) Dans la littérature, on admet généralement que les ions provenant du solvant sont les acides et bases les plus forts pour ce solvant particulier; ce serait le cas par exemple pour l'eau pour les ions H^+ et OH^-. Pour HF, la base la plus forte serait ainsi F^- et l'acide le plus fort H_2F^+. Pour nous au contraire, la dissociation de HF serait plutôt



$$2HF = H^+ + F_2H^-$$

et l'acide le plus fort serait H^+, comme dans l'eau. Nous avons montré que, dans la dissolution des nitrates, il y avait formation de NO_3H qui se dissocie simplement en NO_3^- et H^+, comme dans l'eau. L'ion H^+ serait d'ailleurs, comme dans l'eau, un proton « encagé » entre des molécules $HF.NO_3H$ serait donc pour nous un acide. Dans la littérature, il est au contraire considéré comme une base qui donnerait $NO_2OH + HF = (OH)_2NO^+ + F^-$.

BIBLIOGRAPHIE

(*) Nous reviendrons en particulier sur les propriétés catalytiques des solutions de HF étudiées par BELL et autres (*Proc. Roy. Soc.*, 1956, **234 A**, 192).

(1) E. SAFARI. — *Thèse Paris*, 1951. *Ann. de Ph.*, 1954, **9**, 203.

(2) HILL et SIRKAR. — *Proc. Roy. Soc.*, 1910, **83**, 142.

(3) FREDENHAGEN et CADENBACH. — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1928, **178**, 289.

(4) FREDENHAGEN et DAHMLOS. — *Z. anorg. und allg. Chem.*, 1928, **178**, 272.

(5) FREDENHAGEN et CADENBACH. — *Z. f. physik. Chem.*, 1930, **196**, 245.

(6) PICK. — *Z. f. physik. Chem. Nernst-Festband*, 1912, 60.

(7) DAVIES et HUDDLESTON, ANTHONY et HUDDLESTON. — *J. Chem. Soc.*, **125**, 260 et **127**, 1122.

(8) ROTH et autres. — *Z. Elektroch.*, 1937, **43**, 350.

(9) C. B. WOOSTER. — *J. am. chem. Soc.*, 1938, **60**, 1609.

(10) H. J. BROENE et T. de VRIES. — *J. am. chem. Soc.*, 1947, **69**, 1644.

(11) J. H. SIMONS et R. D. DRESDNER. — *J. am. chem. Soc.*, 1944, **66**, 1070.

(12) E. DARMOIS et G. SUTRA. — *C. R.*, 1946, **222**, 1286.

(13) F. PERRIER. — *J. de Phys.*, 1938, 352.

(14) E. DARMOIS. — *Vol. jubil. M. Brillouin*, Gauthier-Villars, 1935, 233. — *Verres et Réfractaires*, oct. 1947.

(15) G. SUTRA. — *J. de Chim. Phys.*, 1946, **43**, 197.

N° 57. — SUR L'ANALYSE DE CERTAINES DISPERSIONS D'ORIENTATION DIPOLAIRE,

par Claude BROT

[*Laboratoire de Chimie Physique, 11, rue Pierre-Curie, Paris.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.2.56.)

SOMMAIRE

L'analyse de certaines dispersions diélectriques montre que le principe de superposition des domaines ne s'applique pas toujours.

On montre que ce doit être le cas lorsqu'interviennent des processus de relaxation en série, et que des domaines fictifs d'amplitude négative s'introduisent alors formellement.

Dans une publication récente consacrée aux dispersions diélectriques des solutions méthanol, 1-propanol-*n*, D. J. Denney et R. H. Cole (1) font l'observation suivante : Lorsqu'ils analysent la dispersion de la manière classique, pour isoler des domaines distincts, ils trouvent systématiquement

$$\varepsilon_{02} > \varepsilon_{\infty 1}.$$

où ε_{02} serait la valeur de la constante diélectrique à fréquence nulle si seul existait le 2e domaine (domaine HF);

$\varepsilon_{\infty 1}$ serait la valeur de la constante diélectrique après le domaine BF si le domaine HF en était infiniment éloigné en fréquence.

Le principe de superposition linéaire des domaines (processus de relaxation indépendants) entraîne pourtant

$$\varepsilon_{02} = \varepsilon_{\infty 1}$$

Nous nous sommes déjà heurtés à la même difficulté dans l'analyse de mesures effectuées par Lebrun (2) et nous-mêmes sur quatre alcools aliphatiques primaires normaux (de C_7 à C_{10}). Nous voudrions proposer ici une interprétation de ce genre d'anomalie qui semble mettre en défaut le principe de superposition.

Signalons d'abord qu'une représentation graphique des résultats expérimentaux bruts permet éventuellement de déceler directement la non-validité de ce principe. Il s'agit de la représentation

$$\varepsilon' = f(\varepsilon''/\lambda)$$

proposée récemment par R. H. Cole (3). Dans le cas d'un domaine de Debye unique on obtient la droite $\varepsilon' = \varepsilon_0 - \lambda_c(\varepsilon''/\lambda)$. Supposons que l'on ait plusieurs domaines et que le principe de superposition s'applique :

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \sum \frac{A_i}{1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}} \qquad \sum A_i = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$$

$$\varepsilon'' = \sum \frac{A_i \frac{\lambda_{ci}}{\lambda}}{1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}} \qquad A_i > 0$$

λ_{ci} étant la longueur d'onde critique du ième domaine. On verrait facilement qu'on obtient alors, si les λ_{ci} sont assez différents, une suite de segments de droites partant (en BF) du point $\varepsilon''/\lambda = 0$, $\varepsilon' = \varepsilon_0$, et dont les pentes (négatives) successives décroissent comme les λ_{ci}. Si les λ_{ci} sont plus nombreux et plus rapprochés, on obtient une courbe de pente toujours négative et *dont la concavité est toujours tournée vers le haut.* En effet

$$\frac{d\,\varepsilon'}{d\,(\varepsilon''/\lambda)} = \frac{\dfrac{d\,\varepsilon'}{d\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)}}{\dfrac{d\,(\varepsilon''/\lambda)}{d\left(\frac{1}{\lambda^2}\right)}} = \frac{\sum - A_i \dfrac{\lambda_{ci}^2}{\left(1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}\right)^2}}{\sum \dfrac{A_i}{\lambda_{ci}} \dfrac{\lambda_{ci}^2}{\left(1 + \frac{\lambda_{ci}^2}{\lambda^2}\right)^2}}$$

fonction négative toujours croissante avec $1/\lambda^2$ du moins si les A_i sont positifs.

Pourtant la concavité est inversée vers $\lambda = 50$ cm dans le cas des alcools cités plus haut, le principe de superposition ne s'applique donc pas.

Nous proposons de garder cependant le formalisme antérieur, mais en faisant intervenir des domaines fictifs dont l'amplitude A_i serait négative.

Nous allons voir que de tels domaines « négatifs » s'introduisent d'ailleurs d'eux-mêmes quand la relaxation diélectrique s'effectue par des processus *en série et non en parallèle.*

Soient des dipôles pouvant exister dans deux états I et II en équilibre dynamique, les passages de l'un à l'autre se faisant avec des temps de relaxation — durées de vie de ces états — τ_I et τ_{II}. Nous supposerons $\tau_{II} < \tau_I$. A l'état d'équilibre statistique nous aurons par unité de volume n_0 dipôles dans l'état I, $n_0\tau_{II}/\tau_I$ dipôles à l'état II.

Soumettons le corps à un champ électrique unité (*), les n_0 dipôles de l'état I prendront une orientation correspondant à une polarisation moyenne par dipôle p_0. De même les $n_0\tau_{II}/\tau_I$ dipôles de l'état II auront une polarisation moyenne π_0.

Supprimons brusquement le champ, cette polarisation moyenne disparaîtra. Voici maintenant nos hypothèses sur le mécanisme de cette disparition. L'orientation dans l'état I est bloquée. Mais les dipôles passent en gardant en moyenne leur orientation, à l'état II, avec le temps de relaxation τ_I, et, dans cet état, se réorientent avec le temps de relaxation τ_l, nous supposerons $\tau_l < \tau_{II}$. Pour les dipôles initialement à l'état II, le temps de réorientation τ_l joue seul.

Cela posé, considérons d'abord les n_0 dipôles initialement à l'état I. Leur polarisation résultante à l'état initial sera $P_0 = p_0 n_0$. Au temps t elle sera devenue :

$$P = p_0 n_0 e^{-\frac{t}{\tau_I}} + \int_0^t p_0\, e^{-\frac{t-u}{\tau_l}} \frac{d}{du}\left[n_0\left(1 - e^{-\frac{u}{\tau_I}}\right)\right] du$$

$$= \frac{p_0 \cdot n_0 \cdot}{\tau_I - \tau_l}\left(\tau_I\, e^{-\frac{t}{\tau_I}} - \tau_l\, e^{-\frac{t}{\tau_l}}\right).$$

Quant aux $n_0\,\tau_{II}/\tau_I$ dipôles initialement à l'état II leur polarisation résultante est

$$\Pi_0 = n_0\,(\tau_{II}/\tau_I)\,\pi_0$$

dans le champ et, un temps t après sa suppression, elle est devenue

$$\Pi = n_0\,(\tau_{II}/\tau_I)\,\pi_0 \exp\left(-t/\tau_l\right).$$

(On s'est borné au 1er ordre en négligeant la possibilité d'un retour éventuel à l'état I, car $\tau_l < \tau_{II}$.)

Si on applique alors formellement le calcul de Fröhlich (4) pour un champ sinusoïdal, on obtient au total :

$$\varepsilon^* = \varepsilon_{0,BF} + \frac{\frac{p_0 n_0}{\tau_I - \tau_l}\tau_I}{1 - j\omega\tau_I} + \frac{\pi_0 n_0 \frac{\tau_{II}}{\tau_I} - \frac{p_0 n_0}{\tau_I - \tau_l}\tau_l}{1 - j\omega\tau_l}.$$

($\varepsilon_{0,HF}$ est le palier BF de l'ensemble des dispersions à plus haute fréquence, dues à d'autres mécanismes de relaxation non envisagés ici.) Le troisième terme représente bien un domaine dont l'amplitude peut être négative. C'est cette quantité qui est précisément égale à l'écart expérimental $\varepsilon_{0,HF} - \varepsilon_{\infty,BF}$. Le calcul montre de plus que la partie réelle de cette expression (ε') décroît toujours quand croît la fréquence, comme dans le cas classique.

Pour les alcools qui sont, comme on le sait, associés en polymères linéaires labiles, l'état I caractériserait les dipôles de la partie médiane de ces polymères, l'état II les dipôles voisins des extrémités. τ_I serait alors la constante de temps pour la rupture du polymère autour de l'un des dipôles centraux considérés. τ_l serait le temps de réorientation du dipôle après cette rupture. Le mécanisme ainsi schématisé sera étudié plus en détail dans une publication ultérieure.

(*) Systéme d'unités rationalisé.

BIBLIOGRAPHIE

(1) D. J. Denney et R. H. Cole. — *J. of. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1767.
(2) A. Lebrun. — *Annales de Physique*, 1955, **10**, 16.
(3) R. H. Cole. — *J. of. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 493.
(4) Fröhlich. — *Theory of Dielectrics*, Oxford, 1949, p. 71.

N° 58. — ÉTUDE THÉORIQUE DE L'ABSORPTION DANS LES CÉTONES ET ALDÉHYDES SATURÉS α-HALOGÉNÉS,

par André JULG.

[*Ecole Normale Supérieure*, 45, *rue d'Ulm*, *Paris*, *V*e.]

(*Manuscrit reçu le* 30.1.56.)

SOMMAIRE

L'étude expérimentale des cétones et aldéhydes saturés α-halogénés révèle l'existence d'une relation entre le déplacement de la première bande d'absorption du groupement carbonyle et la position spatiale de l'halogène substituant. Une étude théorique permet de trouver cette relation. La vérification est faite pour plusieurs dérivés bromés. L'accord est excellent.

Plusieurs auteurs — notamment Corey et Cookson [1,2] — ont attiré l'attention des chimistes sur l'importance de la position spatiale d'un substituant halogéné en α d'un groupement carbonyle. Il ressort de leurs travaux que le déplacement de la première bande d'absorption est intimement lié à l'angle de la liaison carbone-halogène avec l'axe du groupement carbonyle. Cet effet est particulièrement sensible dans les dérivés de la cyclohexanone. On sait en effet que dans un cycle saturé à six chaînons les substituants se classent en deux groupes suivant que les liaisons sont approximativement situées dans le plan moyen du cycle (substituant *axial*) ou perpendiculaire à ce plan (substituant *équatorial*). La figure 1 illustre la distinction.

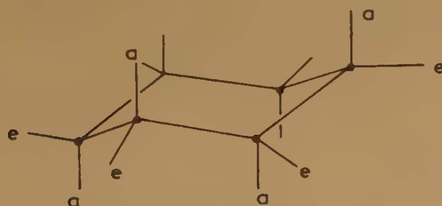


Fig. 1. — Liaisons axiales et équatoriales dans le cyclohexane.

Mais dans le cyclohexane lui-même, le cycle n'est pas rigide et les liaisons axiales et équatoriales s'échangent sans cesse, si bien que pour mettre en évidence le phénomène on doit s'adresser la plupart du temps à des molécules plus complexes mais rigides. Ce sera par exemple des cyclohexanones substituées, le camphre ou même des dérivés des stérols. L'effet est alors très sensible. Le déplacement est d'environ + 28 mμ lorsque la brome en α est axial et — 5 mμ quand il est équatorial. Nombreux ont été les travaux expérimentaux sur ce sujet, mais aucune relation générale n'a été jusqu'ici démontrée. Nous nous proposons d'étudier théoriquement ce phénomène en vue de combler cette lacune.

Interprétation théorique.

Mulliken et ses collaborateurs [3] ont montré que la première bande d'absorption correspond au passage d'un électron de l'une des paires libres de l'atome d'oxygène sur le premier niveau libre π de la liaison CO (transition N → A).

La présence d'un halogène X dans la molécule provoque une perturbation qui se traduit par l'apparition dans l'opérateur hamiltonien du système π d'un terme supplémentaire, le potentiel créé par l'atome X. En fait, il faudrait retrancher le potentiel créé par l'atome d'hydrogène qui a été remplacé par l'halogène, mais cette correction est absolument négligeable.

Soient ξ l'orbitale atomique décrivant l'électron de la paire libre située sur l'oxygène, p et p' les orbitales $2p_z$ des atomes de carbone et d'oxygène. Les niveaux de départ et d'arrivée intéressés dans la transition sont décrits par les fonctions moléculaires :

$$\varphi_1 = \xi \quad \text{et} \quad \varphi_2 = \alpha p - \beta p'$$

(α et β = Ctes positives)

d'énergie respective E_1 et E_2.

La présence de l'atome X modifie les énergies de ces niveaux des quantités :

$$\Delta E_1 = \int \xi X \xi \, d\tau$$

et

$$\Delta E_2 = \int (\alpha p - \beta p') X (\alpha p - \beta p') \, d\tau$$

en supposant la perturbation suffisamment faible pour ne pas modifier les fonctions moléculaires.

Les intégrales du type $\int \chi_r X \chi_r \, d\tau$ décroissent très rapidement avec la distance XR des atomes X et R, centre de l'orbitale χ_r, si bien que dans les cas qui nous intéressent où la distance entre l'halogène et l'oxygène est toujours supérieure à 3 Å, on peut négliger la contribution des orbitales ξ et p'. La variation de l'énergie de transition $\Delta E_2 - \Delta E_1$ est alors proportionnelle à :

$$\int p X p \, d\tau = (X, p^2)$$

Pour évaluer l'intégrale (X, p^2) nous décomposerons l'orbitale p suivant la droite CX et suivant une direction perpendiculaire :

$$p = \sigma \cos \psi + \pi \sin \psi$$

en désignant par σ et π des orbitales de type $2p$ de même nature que p et par ψ l'angle de l'axe de l'orbitale p avec la droite CX (*fig.* 2).

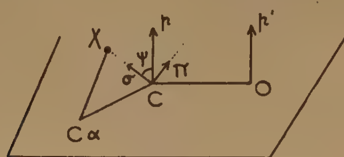


Fig. 2.

Négligeant l'intégrale $(X, \sigma\pi)$ très faible, on en déduit :

$$(X, p^2) = (X, \pi^2) + [(X, \sigma^2) - (X, \pi^2)] \cos^2 \psi$$

Introduisons l'angle θ des plans $CC_\alpha X$ et $C_\alpha C p$, c'est-à-dire l'angle des projections de la liaison $C_\alpha X$ et de l'axe de l'orbitale p sur un plan perpendiculaire à la droite CC_α. La longueur CX est constante les intégrales (X, π^2) et (X, σ^2) sont donc des quantités ne dépendant pas de θ.

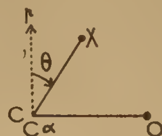


Fig. 3. — Définition de l'angle θ.

D'autre part $\cos \psi$ est proportionnel à $\cos \theta$. D'où la formule générale relative à la variation de longueur d'onde $(\Delta\lambda \sim \lambda^2 \Delta E)$.

$$\Delta\lambda = A + B \cos^2 \theta$$

Remarquons que les $\Delta\lambda$ sont additifs. En effet, les opérateurs potentiels perturbateurs s'additionnent dans l'hamiltonien. On en conclut que si l'accumulation des substituants ne déforme pas trop la molécule, on pourra ajouter les $\Delta\lambda$ relatifs à chaque substituant pour obtenir le déplacement total.

Vérification de la formule.

L'évaluation théorique des constantes A et B est *en principe* possible. Nous nous bornerons cependant pour l'instant à les déterminer en faisant appel aux résultats expérimentaux. Corey [1] a montré, en étudiant un grand nombre de dérivés cyclohexaniques, que si la liaison $C_\alpha Br$ est axiale, le déplacement est de $+ 28$ mμ et si elle est équatoriale $- 5$ mμ. En adoptant ces valeurs qui correspondent à des angles de $- 5°$ et $+ 115°$ [noter la différence avec l'évaluation de Cookson, [2]] on tire la relation numérique valable pour les dérivés bromés :

$$\Delta\lambda_{m\mu} = - 16 + 44 \cos^2 \theta$$

L'évaluation des angles θ ne présente pas de grosses difficultés, mais nécessite quelques précautions. La présence d'un atome de brome sur un carbone saturé (CH_3Br par exemple) ne modifie pas de façon appréciable les angles valenciels mais celle de deux bromes sur le même carbone (CH_2Br_2) provoque une augmentation d'environ 3° de l'angle $\widehat{BrCBr}$ [4]. Ces modifications imposées à l'angle de *deux* liaisons influent sur la valeur de l'angle des *deux autres*. La théorie de l'hybridation des orbitales permet de démontrer que dans un carbone sp_3 régulier, ces variations sont *opposées*. Enfin, il faut tenir compte dans le cas où l'angle $\widehat{CC_\alpha C_\beta}$ est modifié de la rotation du plan des deux autres liaisons dans l'évaluation de θ. Le détail de ces calculs ne présente pas d'intérêt, nous donnerons seulement les résultats.

Nous examinerons d'abord le cas du *camphre*. Le dérivé monobromé existe sous deux formes : *exo* et *endo*. Il est facile de voir que les angles θ sont respectivement 30° et 150° environ.

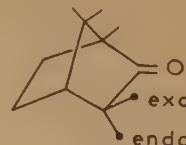


Fig. 4. — Les deux dérivés du camphre.

On en conclut que pour ces deux dérivés les déplacements sont *égaux* : $\Delta\lambda = + 17$ mμ. Expérimentalement les $\Delta\lambda$ ne sont pas très bien connus. Selon

les auteurs, pour la forme *endo*, les nombres varient entre 16,5 et 22 mμ (2). Pour l'*exo*, le $\Delta\lambda$ serait d'environ + 24 mμ. Nous avions à notre disposition de l'*endo*-bromocamphre très pur (pouvoir rotatoire spécifique + 146° — 201 mg dans 5 cm³ d'alcool). Les mesures effectuées avec un spectrophotomètre BECKMAN (modèle DU) dans l'alcool donnent :

λ_{max} camphre : 289 mμ
λ_{max} bromocamphre : 306 mμ.

Le déplacement est donc de + 17 mμ.

Nous n'avons pu contrôler directement la valeur donnée dans la littérature pour l'*endo*, il est possible qu'elle soit quelque peu erronée.

Dans le cas de l'α-bromocyclopentanone, le cycle est approximativement plan. L'angle θ vaut donc environ 30°. Le déplacement prévu est + 17 mμ.

Les exemples précédents ont été choisis dans la série cyclique, mais il ne faudrait pas croire que la géométrie de la molécule n'est imposée que dans cette famille. L'encombrement stérique peut en effet être suffisamment important pour fixer la position des substituants. Nous donnerons deux exemples particulièrement significatifs, celui de la bromoacétone et celui des aldéhydes α bromés à longue chaîne du type R — CHBr — CHO où R est un radical saturé assez volumineux. Pour déterminer la position spatiale du brome, nous avons eu recours à des modèles moléculaires compacts (type LEYBOLD). On voit alors sans peine que dans la bromoacétone, la liaison $C_\alpha Br$ se place dans le plan perpendiculaire à celui du groupement carbonyle (θ ∼ 0°) alors que dans l'aldéhyde la petitesse de l'hydrogène fonctionnel permet au brome et au radical R de se placer à peu près symétriquement par rapport à ce plan (θ ∼ 30°) (*fig.* 5 et 6).

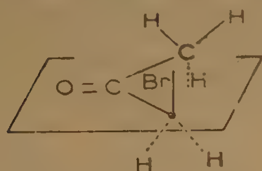


Fig. 5. — Structure de la bromoacétone.

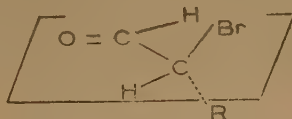


Fig. 6. — Structure d'un aldéhyde α-bromé à longue chaîne.

On en déduit un déplacement d'environ + 28 mμ dans la bromoacétone et + 17 dans l'aldéhyde. Expérimentalement, les mesures sont délicates à cause de la faible intensité de la bande d'absorption. Dans la bromoacétone le déplacement varie suivant les auteurs entre + 30 et + 25 mμ (5).

Pour les aldéhydes FEDERLIN (6) a montré que le déplacement est le même + 14 mμ lorsque le radical R est un éthyl ou un pentyl. Si la rotation avait été absolument libre, on aurait eu : $\Delta\lambda = + 6$mμ. L'accord avec notre théorie est donc bon.

Nous avons vu que dans les dérivés dihalogénés les $\Delta\lambda$ s'ajoutent. On en conclut que dans une molécule disubstituée en α — α', le déplacement est de + 56 mμ si les deux bromes sont axiaux et + 23 si l'un est axial et l'autre équatorial. L'expérience confirme ces prévisions, on trouve en effet + 60 pour le 5α-7αdibromo-6 oxocholestanylacétate et + 25 pour le 5α-7β (2).

Plus délicat est le cas où les deux atomes de brome sont portés par le même atome de carbone. Dans une gém-dibromo-α-cyclohexanone (2) le $\Delta\lambda$ est + 14 mμ. En l'absence de déformation on aurait eu + 23 mμ. Cette différence est due au fait que la réduction de l'angle $CC_\alpha C_\beta$ entraîne une rotation d'environ 8° de la projection de $C\alpha C\beta$ sur le plan perpendiculaire à la liaison CC_α. Les angles θ sont alors — 13° et + 112°. Le déplacement ainsi prévu est de + 15 mμ, en excellent accord avec l'expérience.

En revanche, dans le dibromocamphre la molécule est rigide à cause du pont, la déformation est faible. Le déplacement doit être de l'ordre de 2 × 17 = 34mμ L'expérience donne 33 mμ (2).

Il résulte de cette rapide comparaison avec l'expérience que la formule proposée permet non seulement de retrouver les résultats expérimentaux, mais peut servir aussi de guide dans la détermination de la géométrie des molécules.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E. J. COREY et coll. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 2301; 1953, **75**, 3297; 1954, **76**, 175; 1955, **20**, 5414.
(2) R. C. COOKSON. — *J. Chem. Soc.*, 1954, 282.
(3) H. L. MC MURRY et R. S. MULLIKEN. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1940, **26**, 312.
H. D. MC MURRY. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 231, 241.
(4) H. A. LEVY et L. O. BROCKWAY. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1662.
(5) HEROLD. — *Z. Phys. Chem. B.*, 1932, **18**, 265. H. LEY et B. ARENDS. — *Z. Phys. Chem.*, 1931, **12**, 132.
H. MOHLER et J. SORGE. — *Helv. Chem. Acta.*, 1940, **23**, 100.
(6) P. FEDERLIN. — *Thèse*, Strasbourg, 1954.

N° 59. — DE L'INFLUENCE DE LA SOLVATATION DES IONS SUR LEUR NOMBRE DE TRANSPORT DANS L'ÉLECTROLYSE,

par Luc-Henry COLLET

[*Laboratoire de Physique-Enseignement, Sorbonne.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.2.56.)

SOMMAIRE

Après avoir expliqué pourquoi la théorie classique des nombres de transport « vrais » selon Nernst et Lewis nous semble incorrecte, nous développons une nouvelle conception du rôle que joue probablement la solvatation des ions dans le phénomène d'Hittorf. Celle-ci nous conduit à énoncer quelques conclusions nouvelles qui sont résumées à la fin de ce Mémoire.

I. — CONCEPTION CLASSIQUE DU RÔLE JOUÉ PAR L'HYDRATATION DES IONS DANS LE PHÉNOMÈNE D'HITTORF.

Faraday découvrit qu'au cours de l'électrolyse, la concentration d'une solution varie au voisinage des électrodes. Hittorf (1853) (1) fit de ce phénomène une analyse subtile qui, par la définition des nombres de transport des ions, se trouve être à la base de toute étude de l'Électrochimie.

La vitesse de migration est généralement différente pour l'anion et le cation, bien qu'une même quantité d'électricité soit échangée aux deux électrodes et que la solution qui reste neutre dans tout élément de volume, ne soit pas modifiée en composition hors de leur voisinage. Ces données de l'expérience, d'apparence contradictoire, s'expliquent pourtant bien par le raisonnement d'Hittorf. Tout revient en fait au départ d'un nombre différent de molécules d'électrolyte des deux électrodes, ce nombre étant proportionnel à la fraction de la quantité d'électricité transportée par l'ion qui s'éloigne de l'électrode correspondante. En désignant par T^C le nombre de transport du cation, par T^A celui de l'anion et par p_A, p_C les pertes en moles aux deux électrodes, déduction faite des réactions secondaires, on a, lorsque N Faradays ont traversé la solution

$$\begin{cases} p_A = NT^C \\ p_C = NT^A \end{cases}$$

Depuis lors, la méthode de la surface mobile, qui consiste en une observation directe du déplacement des ions, a permis d'atteindre leurs vitesses réelles de migration dans l'électrolyse. Or, les nombres de transport obtenus par cette méthode ne semblèrent pas concorder avec ceux que donne l'expérience d'Hittorf. On expliqua finalement cet écart en admettant que les ions sont « hydratés »; en se déplaçant ils entraînent un peu d'eau qu'ils abandonnent aux électrodes ce qui modifie les concentrations et doit fausser les résultats d'Hittorf.

Soient n^A, n^C les nombres de molécules d'eau ainsi fixées par chaque ion et T^A, T^C leurs nombres de transport « vrais » c'est-à-dire la fraction du courant électrique transportée par chacun d'eux. Lorsqu'un Faraday aura traversé la solution, il y aura eu transport de

$$x = T^C n^C - T^A n^A$$

molécules-grammes d'eau du compartiment anodique au compartiment cathodique dont les nombres de transport d'Hittorf T^A_H, T^C_H n'ont pas tenu compte. Si la solution primitive contient N_e équivalents-grammes d'électrolyte pour N_s molécules-grammes de solvant, on aura l'expression des pertes aux électrodes

$$\begin{cases} p_A = NT^C_H = N\left[T^C - \frac{N_e}{N_s}(T^C n^C - T^A n^A)\right] \\ p_C = NT^A_H = N\left[T^A + \frac{N_e}{N_s}(T^C n^C - T^A n^A)\right] \end{cases} \quad (1)$$

Nernst (1900) (2) proposa de déterminer x en ajoutant à la solution une substance de « référence » indifférente au champ électrique. Les valeurs des T^A, T^C ainsi trouvées par Washburn (1909) (4) furent très voisines de celles qu'avaient obtenues Denison et Steele (1906) (3) par la méthode de la surface mobile. Ainsi la théorie de Nernst semblait satisfaisante. Mais Lewis (1910) (6) fit remarquer que les nombres de transport de Denison et Steele devaient être corrigés en tenant compte des variations de volume dues aux produits de l'élec-

trolyse et qu'alors ils se rapprochaient de ceux d'HITTORF. LEWIS proposa en outre d'introduire un non-électrolyte dans l'expérience de la surface mobile, ce qui devait permettre de déterminer l'hydratation des ions, toujours dans l'esprit de la théorie de NERNST, que nous allons discuter ici en détail (III).

Enfin RÉMY (1915-1927) (7) puis BABOROWSKY (1923-1928) (8) pensèrent isoler et mesurer directement cette eau d'hydratation en limitant chaque compartiment électrodique par un diaphragme poreux empêchant le reflux de la solution; cet artifice imposait une correction très incertaine d'Électrosmose. Nous verrons dans un prochain article ce qu'on peut en penser.

II. — LA NOUVELLE THÉORIE [11].

1. Validité des nombres de transport d'Hittorf.

Dans la conception habituelle, on considère donc que les variations de concentration aux électrodes sont dues, d'une part à l'électrolyse proprement dite, d'autre part au transport d'eau d'hydratation par les ions, celle-ci se substituant à la solution. Mais, *que devient la solution ainsi déplacée?* C'est ce point délicat que la théorie classique a toujours ignoré.

En effet, le volume de la solution ne varie pas et, s'il en est de même de celui des compartiments que l'on a définis autour de chaque électrode (*), l'hypothèse de l'existence d'un flux d'hydratation oblige à considérer un reflux hydrodynamique qui lui fera équilibre en régime permanent. Il s'agit évidemment d'un reflux de la solution *dans son ensemble* et le mouvement qui en résulte pour les ions qu'elle contient a déjà été compté dans le raisonnement d'HITTORF puisqu'on y a naturellement introduit la vitesse réelle des ions. Le calcul classique est donc incorrect.

Le plus simple des raisonnements consiste à étudier *séparément* les déplacements de l'électrolyte et ceux du solvant. Pour l'électrolyte, l'ingénieux mécanisme imaginé par HITTORF semble toujours valable puisqu'il rend compte de l'expérience : s'il pénètre N_+ cations dans le compartiment cathodique, autant y seront électrolysés et si, dans le même temps, il en sort N_- anions, les cations en même nombre laissés pour compte à la cathode s'y dégageront : au total il aura disparu respectivement N_+ et N_- molécules d'électrolyte des compartiments anodique et cathodique.

(*) Cette condition n'est pas remplie au cours d'une expérience d'Électrosmose, par exemple.

Les volumes de chaque compartiment étant constants, les flux partiels de solvant sont sans importance puisqu'au total ils s'annulent. Ainsi, dans la mesure où l'on peut négliger le volume propre des ions électrolysés devant celui de la solution et déduction faite bien entendu des réactions aux électrodes, le raisonnement d'HITTORF, par la seule considération du mouvement *réel* des ions, c'est-à-dire des nombres de transport « expérimentaux » $t_\pm$ nous donne la valeur des pertes aux électrodes

$$\begin{cases} p_A = Nt_+ \\ p_C = Nt_- \end{cases}$$

D'où il résulte que *les nombres de transport d'Hittorf sont les vrais nombres de transport.*

Il est sans doute surprenant de ne plus voir figurer explicitement la solvatation dans ces formules, mais en fait, c'est elle qui détermine le mouvement des ions. Sous l'action du champ électrique *ils prendront une vitesse telle que, justement, le mouvement total du solvant soit nul.* C'est sans doute le mérite de la nouvelle conception de faire ainsi la synthèse de ces deux phénomènes : migration et solvatation que la théorie classique n'avait fait que juxtaposer sans observer qu'ils étaient intimement liés.

La mesure des pertes aux électrodes donne les vrais nombres de transport, donc les mobilités expérimentales, et on doit s'attendre à retrouver ces mêmes valeurs dans l'expérience de la surface mobile (10). En fait, les deux méthodes avaient toujours donné des résultats assez voisins bien qu'elles n'aient jamais permis de se placer dans des conditions identiques. Nous avons vu que certains auteurs, minimisant sans doute les erreurs expérimentales, avaient cru trouver dans la légère discordance des résultats une preuve de l'hydratation des ions. Pourtant, dès 1931, MAC INNES et DOLE (9) avaient montré qu'en prenant de grandes précautions cet écart tendait à s'annuler; les perfectionnements techniques ultérieurs n'ont pas cessé de confirmer cette prévision et on peut aujourd'hui conclure que *les méthodes d'Hittorf et de la surface mobile donnent des résultats identiques*, comme en témoignent les chiffres du tableau I. Ceci semble donner une base expérimentale solide à notre théorie, d'autant qu'il s'agit de phénomènes dont l'indépendance expérimentale est bien évidente. On notera que pour les solutions concentrées la concordance devient moins bonne car alors la méthode de la surface mobile n'est plus très sûre; pour les solutions diluées, au contraire, c'est la méthode d'HITTORF qui devient impraticable.

Du fait même de l'existence du reflux hydrodynamique, les ions se déplacent dans un milieu en mou-

TABLEAU I

Comparaison des nombres de transport (t_+) *obtenus par les méthodes d'Hittorf et de la surface mobile.*

(Résultats de MAC INNES, LONGSWORTH, DOLE, etc... d'après KORTUM et BOCKRIS : *Electrochemistry*, 1951, t. I, p.38.)

Concentration (mole/litre)	LiCl		KCl	
	HITTORF	Surf. mob.	HITTORF	Surf. mob.
1,00	0,2873	«	0,4875	0,4882
0,50	0,3006	«	0,4896	0,4888
0,20	0,3125	0,3112	«	0,4894
0,10	0,3189	0,3166	0,4898	0,4898
0,05	0,3230	0,3211	0,4894	0,4899
0,02	0,3269	0,3261	0,4893	0,4901
0,01	0,3289	0,3289	«	0,4902

vement, probablement complexe, et leurs vitesses sont différentes de ce qu'elles seraient si, toutes choses égales, ce milieu était réellement immobile : elles doivent être modifiées *dans un sens opposé pour l'anion et le cation*, ce qui est une nouvelle conséquence de leur solvatation.

2. Mobilités et nombres de transport « absolus ».

Toutes les conclusions qui précèdent sont valables quelle que soit la concentration de la solution. Mais on peut obtenir des résultats quantitatifs d'une grande simplicité si l'on se borne aux solutions suffisamment diluées pour que l'on puisse :

a) attribuer une certaine individualité à l'ion solvaté c'est-à-dire, en fait, pour les solutions dans lesquelles du solvant libre apparaîtra;

b) considérer ce solvant libre comme un milieu de référence, lui-même en mouvement, dont on pourra définir la vitesse.

Les mobilités expérimentales, dans les conditions mêmes de l'électrolyse, doivent donc être considérées comme étant la somme des mobilités « absolues » qu'auraient les ions s'ils se déplaçaient dans un milieu au repos, et de la vitesse d'entraînement qui est celle du reflux hydrodynamique. Ainsi, lorsque l'on observe le déplacement des ions par la méthode de la surface mobile on ne peut déterminer que leur vitesse résultante : *les mobilités expérimentales ne sont pas les mobilités absolues.*

Nous allons établir l'équation qui les relie en solution idéalement diluée. Limitons chacun des compartiments cathodique et anodique par une surface S sur laquelle la concentration n (nombre de molécules d'électrolyte par unité de volume de la solution) n'est pas altérée en fin d'expérience. Si l'on désigne par E le champ électrique uniforme, par $U_\pm$ les mobilités expérimentales et par $s_\pm$ les nombres de molécules de solvant de « volume » φ liées à chaque ion, on aura l'expression des flux partiels de solvatation (*)

$$\Phi_\pm = \mathrm{SE}n\varphi \mathrm{U}_\pm s_\pm$$

le reflux de solvant libre s'écrit

$$\Phi_0 = \mathrm{S}v_0 [1 - n\varphi (s_+ + s_-)]$$

v_0 étant la vitesse hydrodynamique que l'on obtiendra en écrivant qu'à travers S le flux total de solvant est nul (**). En supposant, par exemple, un flux de solvatation ($\Phi_+ - \Phi_-$) dirigé vers la cathode, on aura un reflux Φ_0 dirigé vers l'anode, tel que

$$\Phi_0 = \Phi_+ - \Phi_-$$

d'où

$$v_0 = \frac{n\varphi (\mathrm{U}_+ s_+ - \mathrm{U}_- s_-)}{1 - n\varphi (s_+ + s_-)} \mathrm{E}$$

Il est maintenant possible d'obtenir l'expression des mobilités expérimentales en fonction des mobilités absolues; elles sont liées par l'équation de composition des vitesses, ce qui est légitime dès que l'on peut définir le solvant libre comme un milieu de référence

$$\mathrm{U}_\pm \mathrm{E} = \mp v_0 + \mathrm{U}^0_\pm \mathrm{E}$$

$\mathrm{U}^0_\pm$ étant les mobilités absolues dont l'introduction se trouve ainsi justifiée *a posteriori*, puisque v_0 est proportionnel à E. Il faut noter en effet que les vitesses absolues n'ont pas été, jusqu'à présent, accessibles à l'expérience directe et que, si de celle-ci résulte la définition des $\mathrm{U}_\pm$, il ne peut en être de même pour les $\mathrm{U}^0_\pm$. On a donc en remplaçant v_0

$$\mathrm{U}^0_\pm = \frac{\mathrm{U}_\pm - n\varphi (\mathrm{U}_+ + \mathrm{U}_-) s_\pm}{1 - n\varphi (s_+ + s_-)}$$

et par un calcul évident

$$\mathrm{U}_\pm = \mathrm{U}^0_\pm \mp n\varphi (\mathrm{U}^0_+ s_+ - \mathrm{U}^0_- s_-)$$

Il est avantageux d'introduire les nombres de transport absolus $t^0_\pm$ qui seront définis à partir des mobilités absolues, comme l'ont été les grandeurs expérimentales

$$t^0_\pm = \frac{\mathrm{U}^0_\pm}{\mathrm{U}^0_+ + \mathrm{U}^0_-}$$

Comme $\mathrm{U}_+ + \mathrm{U}_- = \mathrm{U}^0_+ + \mathrm{U}^0_-$, on aura encore :

$$t_\pm = t^0_\pm \mp n\varphi (t^0_+ s_+ - t^0_- s_-)$$

(*) Pour simplifier, nous développons le calcul pour un électrolyte fort, binaire, monovalent.

(**) En première approximation, car on ne tient pas compte ici de la variation d'«électrostriction» du solvant avec la concentration.

d'où finalement l'expression des pertes aux électrodes,

$$\begin{cases} p_A = N\,[t^0_+ - n\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-)] \\ p_C = N\,[t^0_- - n\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-)] \end{cases} \qquad (2)$$

On remarquera que ce sont les formules classiques (1) dans lesquelles on aurait remplacé les nombres de transport « vrais » par les nombres de transport absolus (*).

L'expérience montre que pour les grandes dilutions ($n \to 0$) les $t_\pm$ deviennent constants. Si, de plus, on admet qu'il existe une « solvatation limite » ou seulement que les $s_\pm$ restent définissables en solution infiniment diluée, on aura, sans autre hypothèse

$$n \to 0 \begin{cases} t_+ \to t^0_+ \\ t_- \to t^0_- \end{cases}$$

c'est-à-dire qu'*en solution infiniment diluée les nombres de transport expérimentaux deviennent égaux aux nombres de transport absolus*, cette limite commune étant bien entendu différente de ce qu'elle serait si les ions n'étaient pas solvatés, contrairement à la théorie inacceptable de RIESENFELD et REINHOLD ([5]).

Dans l'étude des variations, qui sont connues, des nombres de transport expérimentaux avec la concentration, il faudrait tenir compte, non seulement de la solvatation elle-même, mais aussi de son effet « hydrodynamique » dont seuls les nombres de transport absolus ne dépendent pas (**).

III. — L'ÉLECTROLYSE EN PRÉSENCE D'UN NON-ÉLECTROLYTE [12].

1. Nouveau point de vue sur la méthode de Nernst.

Nous avons montré que la mesure des pertes anodique et cathodique, qui définit les nombres de transport d'HITTORF, donne les vrais nombres de transport dans l'électrolyse considérée, sans qu'il faille les corriger du fait de l'hydratation des ions.

Que penser, dans ces conditions, de la méthode de correction des nombres de transport d'HITTORF proposée par NERNST dès 1900 ([2]) et considérée depuis comme l'une des plus sûres déterminations des nombres d'hydratation? On sait que NERNST ajoute à la solution une substance « de référence » non-électrolytique (du sucre, par exemple) et qu'il suppose que celle-ci, insensible au champ électrique, ne se déplacera pas au cours de l'électrolyse. Comme la concentration de cette substance varie au voisinage des électrodes, *et c'est là, d'ailleurs, la seule donnée de l'expérience*, on doit supposer que de l'eau a été entraînée par les ions. Le calcul est classique; nous avons montré qu'il est incorrect, indépendamment de toute hypothèse physique puisqu'il ne traduit pas un état d'équilibre de la solution. La méthode perd ainsi toute signification.

Cependant, on peut, dans notre conception, soumettre cette expérience à de nouvelles hypothèses aussi simples mais beaucoup plus vraisemblables que celles de NERNST. C'est ainsi que nous admettrons :

a) qu'étant donné l'importance des forces de COULOMB, les molécules du non-électrolyte seront chassées du solvant lié et que chaque ion solvaté restera ce qu'il était avant l'introduction du non-électrolyte dans la solution. Ceci était déjà implicitement contenu dans l'hypothèse de NERNST;

b) qu'en conséquence, toute la substance « de référence » se retrouvera dans le solvant libre, à une concentration accrue d'autant, et qu'*elle se déplacera avec celui-ci à la vitesse du reflux hydrodynamique*. C'est justement ce flux d'équilibre que la théorie classique n'a jamais considéré.

Notre hypothèse semble d'autant plus acceptable qu'il y aura peu de non-électrolyte ajouté et que la solution sera diluée en électrolyte, donnant plus d'individualité à l'ion solvaté.

Il est alors possible d'exprimer les pertes aux électrodes, tant en électrolyte qu'en non électrolyte, à l'aide des nombres de transport absolus. Nous avons déjà obtenu la valeur des pertes d'HITTORF p_A, p_C (2). D'autre part, le reflux de solvant libre Φ_0 se calcule aisément en fonction des nombres de transport absolus; on obtient :

$$\Phi_0 = \varphi \frac{i}{e} (t^0_+ s_+ - t^0_- s_-)\ [1 - n\varphi\,(s_+ + s_-)]$$

$i = SE(U_+ + U_-)ne$, étant le courant électrique et e la charge élémentaire. Si ν est le nombre de molécules de non-électrolyte par unité de volume de la solution initiale, la concentration du solvant libre sera :

$$\nu' = \frac{\nu}{1 - n\varphi\,(s_+ + s_-)}$$

Finalement, au bout d'un temps τ d'électrolyse, le compartiment cathodique se sera appauvri de

$$\Phi_0\,\nu'\tau = \frac{i\tau}{e}\,\nu\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-)$$

molécules de non-électrolyte et, si la solution n'est pas perturbée audelà de S, le compartiment ano-

(*) On voit aisément que $\frac{Ne}{Ns} = n\varphi$, mais la forme habituellement donnée au calcul classique esquive une difficulté fondamentale : celle de l'évaluation du volume du solvant.

(**) Une autre conséquence de la nouvelle théorie est l'impossibilité de l'*Inversion du phénomène d'Hittorf* dans l'électrolyse des acides et des bases forts; cette question a été développée ailleurs ([13]).

dique se sera enrichi de la même quantité. N désignant toujours le nombre de Faradays qui ont traversé la solution, on aura, en moles, l'expression des pertes en non-électrolyte aux électrodes

$$\pi_C = -\pi_A = N\nu\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-) \qquad (3)$$

Les quantités $\delta^0 = t^0_+ s_+ - t^0_- s_-$ peuvent être éliminées entre les $p(2)$ et les $\pi(3)$; on obtient ainsi les équations remarquables :

$$\begin{cases} t^0_+ = \dfrac{1}{N}\left(p_A - \dfrac{n}{\nu}\pi_A\right) \\ t^0_- = \dfrac{1}{N}\left(p_C - \dfrac{n}{\nu}\pi_C\right) \end{cases}$$

qui rendent les nombres de transport absolus accessibles à l'expérience.

2. Interprétation des expériences de Washburn.

Le mémoire de WASHBURN (1909) (4) qui est des plus sérieux va nous permettre une première estimation de ceux-ci. Le dépouillement en est extrêmement pénible car les nombres de transport d'HITTORF n'y sont pas considérés comme les données de l'expérience et aucun renseignement n'est fourni sur les calculs intermédiaires qui sont développés dans la conception erronée habituelle.

Si l'on désigne avec WASHBURN par Δn_S la perte d'électrolyte « corrigée d'hydratation » et par Δm_W la masse d'eau *équivalente* à la variation de concentration en sucre, on a, à l'anode par exemple

$$p_A = \Delta n_S - \Delta m_W \frac{n}{\mathfrak{N}\mu}$$

$\mathfrak{N}$ étant le nombre d'Avogadro et μ la densité de l'eau liée, puisque dans le raisonnement classique, la perte observée (p_A) est plus faible qu'elle ne l'aurait été (Δn_S) s'il n'y avait pas eu départ d'eau d'hydratation (Δm_W) qui, celle-ci étant remplacée par de la solution, a été équivalent à un apport d'électrolyte. Enfin, le gain en sucre étant

$$\pi_A = -\Delta m_W \frac{\nu}{\mathfrak{N}\mu},$$

on a

$$p_A - \frac{n}{\nu}\pi_A = \Delta n_S$$

d'où il résulte, en accord avec l'identité formelle de (1) et de (2), que nos $t^0_\pm$ sont égaux aux T^A, T^C de WASHBURN, bien qu'il n'existe aucun lien théorique entre ces deux grandeurs. En effet, dans la théorie de NERNST les T sont les vrais nombres de transport dans l'électrolyse; on les a obtenus en corrigeant les nombres de transport d'HITTORF qui sont faux.

Nous avons montré, au contraire, que ce sont les nombres de transport d'HITTORF qui sont les nombres de transport réels; les t^0 introduits dans notre théorie représentent une notion nouvelle, jusqu'à présent inaccessible à l'expérience directe, celle de nombres de transport absolus qu'auraient les ions s'ils se déplaçaient dans un milieu réellement immobile. Les résultats de WASHBURN sont consignés dans le tableau II; ils concernent des solutions voisines de 1,25 M à 25° C, la substance de référence est le Raffinose (0,1 M); les expériences relatives à l'acide chlorhydrique et au chlorure de césium sont dues respectivement à BUCHBÖCK (1906) et à MILLARD (1915).

TABLEAU II

Valeurs des nombres de transport absolus ($t^0_\pm$) et expérimentaux ($t_\pm$) tirées des travaux de Washburn.

	HCl	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
t^0_+	0,844	0,304	0,383	0,495	0,491
t_+	0,820	0,278	0,366	0,482	0,485
t^0_-	0,156	0,696	0,617	0,505	0,509
t_-	0,180	0,722	0,634	0,518	0,515

Pour ces électrolytes, plusieurs méthodes indiquent un flux d'hydratation dirigé vers la cathode et l'on voit que les nombres de transport expérimentaux sont bien modifiés par rapport aux nombres de transport absolus, dans le sens qui correspond à une accélération de l'anion, conformément à notre théorie du phénomène d'HITTORF.

Les résultats de WASHBURN permettent d'évaluer les δ^0. On tire de (3) après avoir exprimé π_C comme précédemment

$$\delta_0 = \frac{\pi_C}{N\nu\varphi} = \frac{\Delta m_W}{N\mathfrak{N}\mu\varphi}$$

D'autre part, la valeur donnée par l'auteur, du nombre de moles d'eau d'hydratation transportées par FARADAY de l'anode à la cathode s'écrit :

$$\Delta n^F_W = \frac{\Delta n_W}{N} = \frac{\Delta m_W}{NM}$$

M désignant la masse moléculaire de l'eau. Si l'on remarque que dans l'expression de δ^0, $\mathfrak{N}\mu\varphi = M$, car dans notre calcul φ désigne toujours le volume d'une molécule liée, on conclut encore à l'identité numérique des δ^0 et des Δn^F_W bien que ceux-ci représentent pour WASHBURN le flux réel d'hydratation, alors que nos δ^0 désignent un flux fictif. Il résulte de l'égalité entre les T^C, T^A, Δn^F_W et les t^0_+, t^0_-, δ^0 respectivement, que les équations établies par

WASHBURN pour calculer les nombres d'hydratation en fonction de l'un d'eux sont valables. Nous avons réuni dans le tableau III ses résultats concernant l'hydratation des ions.

TABLEAU III

Valeurs des $\delta^0 = t^0_+ s_+ - t^0_- s_-$ *et relations* $s_+ = a + b\, s_{Cl^-}$ *tirées des travaux de Washburn.*

	HCl	LiCl	NaCl	KCl	CsCl
δ^0	0,24	1,5	0,76	0,60	0,53
a	0,28	4,7	2,0	1,3	0,67
b	0,18	2,29	1,61	1,02	1,03

On pourrait penser obtenir les valeurs des $s_\pm$ en étudiant un groupe de quatre électrolytes comprenant quatre ions seulement. Ceci est évidemment impossible, car les équations ainsi obtenues ne sont pas indépendantes, mais on peut obtenir *en double* chaque différence entre les $U_\pm s_\pm$ ce qui permettrait une vérification de la validité de nos hypothèses.

Malheureusement les expériences de WASHBURN, qui sont d'ailleurs d'une précision médiocre, n'ont porté que sur des solutions beaucoup trop concentrées. La méthode obligeant à des manipulations délicates et fastidieuses n'a guère été reprise depuis lors. Il y aurait pourtant grand intérêt à la développer le plus possible vers les solutions diluées, pour lesquelles seule la théorie précédente peut prétendre à quelque perfection.

CONCLUSIONS

Ainsi nous voyons que la solvatation intervient doublement pour modifier les nombres de transport des ions :

a) l'ion est solvaté et, toutes choses égales, sa vitesse sera plus faible que s'il était sec;

b) le flux de solvatation provoque un reflux de solvant qui a pour effet d'augmenter la vitesse de l'un des ions et de diminuer la vitesse de l'autre de la même quantité.

C'est ce dernier effet que nous avons étudié; nous allons en rappeler ici les principales conséquences :

1) lors de l'électrolyse d'une solution en équilibre apparent, les ions prennent une vitesse telle que le mouvement total du solvant soit nul;

2) les nombres de transport d'HITTORF sont les vrais nombres de transport dans l'électrolyse, sans qu'il faille leur faire subir une quelconque correction de solvatation;

3) les mobilités expérimentales ne sont pas les mobilités absolues qu'auraient les ions dans un milieu réellement immobile;

4) les nombres de transport absolus et expérimentaux deviennent égaux en solution infiniment diluée;

5) en solution idéalement diluée ils sont liés par les relations

$$\begin{cases} t_+ = t^0_+ - n\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-) \\ t_- = t^0_- + n\varphi\,(t^0_+ s_+ - t^0_- s_-) \end{cases}$$

6) dans l'électrolyse de NERNST, en présence d'une substance de référence, celle-ci ne demeure pas immobile mais reflue avec le solvant libre;

7) la mesure des variations de concentration en électrolyte d'une part, en non-électrolyte d'autre part, permet de calculer les nombres de transport absolus et l'hydratation relative des ions.

***

Nous ne terminerons pas cet exposé sans rendre hommage à M. le Professeur E. DARMOIS dont les idées concernant la conception « physique » de la solvatation des ions sont à l'origine de ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) HITTORF. — *Ann. Physik*, 1853, **89**, 177.
(2) NERNST. — *dans : Göttingen Nachricht*, 1900, **56**, 86.
(3) DENISON et STEELE. — *Phil. Trans.*, 1906, **205 A**, 449.
(4) WASHBURN. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1909, **31**, 322.
(5) RIESENFELD et REINHOLD. — *Z. Physikal. Chem.*, 1909, **66**, 672.
(6) LEWIS. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1910, **32**, 862.
(7) REMY. — *Trans. Faraday Soc.*, 1927, **23**, 381.
(8) BABOROWSKY. — *J. Chim. Phys.*, 1928, **25**, 452.
(9) MAC INNES et DOLE. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 1357.
(10) *voir :* MAC INNES et LONGSWORTH. — *Chem. Rev.*, 1932, **11**, 171.
(11) L.-H. COLLET *C. R. Acad. Sc.*, 1954, **239**, 266.
(12) — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 159.
(13) — *J. Physique Rad.*, 1955, **16**, 431.

N° 60. — SUR L'EMPLOI DE LA SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE POUR L'ÉTUDE STRUCTURALE DES SUBSTANCES ORGANIQUES COMPLEXES

par JEAN LECOMTE et YVES-RENÉ NAVES (*)

[*Laboratoire de Recherches physiques à la Sorbonne. Laboratoires de Recherches L. Givaudan et Cie, S.A., Vernier-Genève.*]

(*Manuscrit reçu le* 19.2.56.)

SOMMAIRE

L'étude spectrale dans l'infrarouge des ionones et des irones a été étendue à leurs homologues portant un groupe méthyle sur le carbone éthylénique en α du carbonyle (soit en 2_2). Il résulte des modifications spectrales relevées qu'il convient d'attribuer à la vibration de déformation δ (C — H) dans — CH = C(CH_3) — de la chaîne latérale, où H et CH_3 sont situés en *trans*, les bandes d'absorption d'environ 984 à 999 cm^{-1}. Les caractéristiques spectrales liées aux structures *cis* et *trans* en 2,6 des irones se retrouvent chez leurs homologues.

Enfin les descriptions spectrales des cétones étudiées ont été étendues à la région de 300 à 650 cm^{-1} grâce à l'emploi d'un prisme en bromure de césium.

Cette communication est précédée d'une mise en garde contre la pratique qui consisterait à considérer les divers éléments structuraux de telles molécules complexes comme indépendants et à les assimiler, dans leur comportement spectral, aux mêmes éléments rencontrés indépendamment les uns des autres dans des molécules très simples. La seule méthode valable consiste à comparer des molécules de complexités voisines.

Nous avons souligné à diverses reprises que l'on ne saurait valablement *découper une molécule complexe en éléments* dont chacun apporterait à l'absorption spectrale infrarouge *une contribution caractéristique indépendante du reste de la molécule.* Ce découpage n'est permis, et seulement d'une manière approximative, qu'au sujet de molécules relativement simples, dont l'édifice est soustrait à toute contrainte spatiale notable et dans lequel les angles valenciels et les distances de liaisons s'écartent peu des valeurs « normales ».

(*) Communication présentée au XVIe Congrès International de Chimie pure et appliquée, Zurich, juillet 1955.

Dans tous les autres cas, les spectres apparaissent comme bien plus compliqués que ne permet de le prévoir la règle de juxtaposition : il y a déplacement d'absorptions, modification des intensités d'absorptions, effacement ou apparition d'absorptions singulières. L'interprétation de tels spectres selon les règles de juxtaposition habituelles conduirait, si elle n'était assortie des réserves nécessaires, à des interprétations structurales sans rapport avec la réalité. Cette mise en garde intéressera ceux qui, attirés par la spectrométrie infrarouge en raison de la relative aisance du maniement des appareils modernes, seraient tentés d'accorder une valeur indue aux « corrélations » entre absorptions et structures et d'y voir la solution aisée de leurs problèmes d'analyse structurale.

Lorsque, tenant compte de ces réserves, nous indiquons, dans la suite du texte, l'attribution de certains maxima d'absorption à des radicaux déterminés, il faut donc simplement entendre que ceux-ci sont les principaux responsables de ces maxima, *pour les molécules examinées.* Il ne faudrait pas en conclure que, dans d'autres cas, ces mêmes radicaux, considérés comme indépendants du reste de la molécule, développeraient les mêmes fréquences caractéristiques.

On ne saurait se dissimuler d'ailleurs que la complexité de la molécule peut être en partie méconnue, qu'il s'agisse des substances de référence aussi bien que de la substance étudiée. C'est ainsi que nous pouvons être en présence de mélanges plus ou moins labiles de formes moléculaires possédant leurs caractères propres; les influences réciproques d'insaturations, les modifications des types de liaison, l'existence de formes gauches des édifices cycliques non aromatiques peuvent nous mettre en

face de relations nouvelles entre les structures et certaines particularités de l'absorption, enfin des facteurs structuraux jouant un rôle important aussi bien dans la répartition des formes que dans l'absorption, nous demeurent vraisemblablement inconnus.

***

Nous sommes donc amenés à considérer des structures ou des équilibres de formes structurales sans être en mesure de les définir parfaitement. Dès lors, la seule méthode valable consiste à comparer les spectres de substances de complexités voisines, connues structuralement avec des approximations du même ordre, et ne différant éventuellement que par l'introduction ou par l'effacement d'un élément structural simple, par exemple une double liaison. On constate fréquemment, en opérant ainsi, l'apparition de la disparition de bandes d'absorption pour lesquelles on ne trouve aucun analogue dans les spectres de substances plus simples et ces bandes ne peuvent être toujours considérées comme appartenant en propre aux groupes introduits ou effacés; elles se trouveront parfois correspondre à des déplacements ou à des modifications d'intensité de bandes d'absorption d'autres origines. Ainsi donc, dans le cas des substances que nous considérons ici, la présence d'une bande d'absorption à un endroit déterminé du spectre, est une présomption assez faible pour l'existence de telle ou telle structure et elle ne devient probante que lorsque l'étude des spectres de substances voisines confirme l'attribution.

***

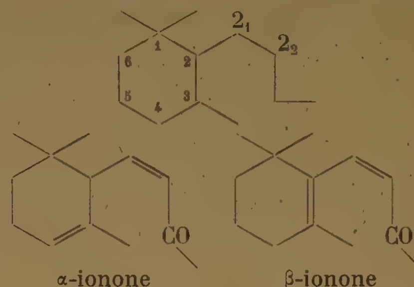
De telles considérations nous ont été particulièrement utiles dans la description spectrale infrarouge des ionones et de substances qui leur sont apparentées. Nos publications sur ce sujet s'étendent sur les quatre dernières années ([1]).

Nous avons, au cours de travaux dont il fut rendu compte, apporté sans cesse toute notre attention à ne connaître que des corps aussi bien purifiés que possible; nous avons, dans ce laps de temps, disposé de spectromètres de plus en plus perfectionnés et mis en œuvre des techniques de mesure de plus en plus précises. Sans devoir infirmer nos précédentes conclusions, qui furent assorties des précautions et des réserves nécessaires, nous avons pu les compléter et les étendre.

Un certain nombre de résultats inédits dont nous allons faire état le démontrent ([2]). Ils ont été acquis par la mise en œuvre, entre 5 et 7 μ, d'un spectrographe Perkin-Elmer à double faisceau et à double passage avec prismes de fluorine et nous avons étendu nos enregistrements spectraux à la région de 15 à 25 μ par l'emploi d'un autre spectrographe Perkin-Elmer, à simple faisceau et à double passage, avec prisme en bromure de césium.

Nos études ont porté sur les comparaisons d'ionones ou d'homologues d'ionones entre eux ainsi qu'avec les dihydro- et les tétrahydro-cétones correspondantes.

Nous considérerons des ionones et des irones (méthyl-6 ionones) α et β et plusieurs de leurs homologues par substitution d'un groupe méthyle sur l'atome de carbone en 2_2.



α-ionone β-ionone

Nous rappelons que, comme le montre l'examen des formules, ionones et irones peuvent exister sous formes *cis* et *trans* en 2_1, 2_2. En outre, dans les irones apparaît une stéréo-isomèrie cyclanique, en 2,6; une stéréo-isomèrie du même ordre existe, dans les cétones à cycle saturé, en 2,3 (dérivés d'ionones) et en 2,3,6 (dérivés d'irones); enfin, l'introduction d'un nouveau carbone asymétrique (en 2_2) chez la dihydro-2_1,2_2 méthyl-2_2, α-ionone et les dihydro-2_1,2_2 méthyl-2_2 α-irones fait apparaître un nombre double de racémiques (comparativement à de la dihydro-2_1,2_2 α-ionone et aux dihydro-2_1,2_2, α-irones), indépendamment des isomères pouvant résulter de la stabilisation de formes cycliques non planes.

On est en outre conduit à considérer des structures S-*cis* et S-*trans* en 2_2,2_3 et, dans le cas des cétones β, en 2_0,2_1, ainsi que des isoméries liées aux formes gauches de l'anneau.

En raison du développement des contraintes stériques, certaines des structures peuvent ne pas être concrétisées. Par ailleurs, l'existence de faibles barrières d'énergie entre diverses formes structurales fait que plusieurs formes peuvent coexister dans des proportions variant sous les plus faibles influences. Voir à ce sujet ([3]).

Ces dernières circonstances peuvent expliquer certains écarts constatés entre les mesures de mêmes auteurs ou entre les mesures d'auteurs différents, l'équilibre des formes peut dépendre des circonstances de la préparation de l'échantillon ou de celles de l'étude spectrale de manière parfois insoupçonnée.

On a longtemps hésité à admettre que l'α-ionone « classique », l'*iso*-α-irone et sa phényl-4 semi-

carbazone (F = 174°,5-175°,5), leurs homologues par méthylation en 2_2 dont il va être question, fussent *trans* plutôt que *cis*, les arguments tirés de l'étude des spectres Raman (Naves et Bachmann, *Helv. Chim. Acta*, 1949, **32**, 402), non plus que la démonstration tentée par de Tribolet et Schinz (*Helv. Chim. Acta*, 1954, **37**, 2185) ne fournissant que de pensons, par les travaux que nous allons exposer, substituer cette certitude à toutes ces présomptions.

***

Nous nous proposons d'examiner et d'interpréter à la lumière de nos mesures les plus récentes, les

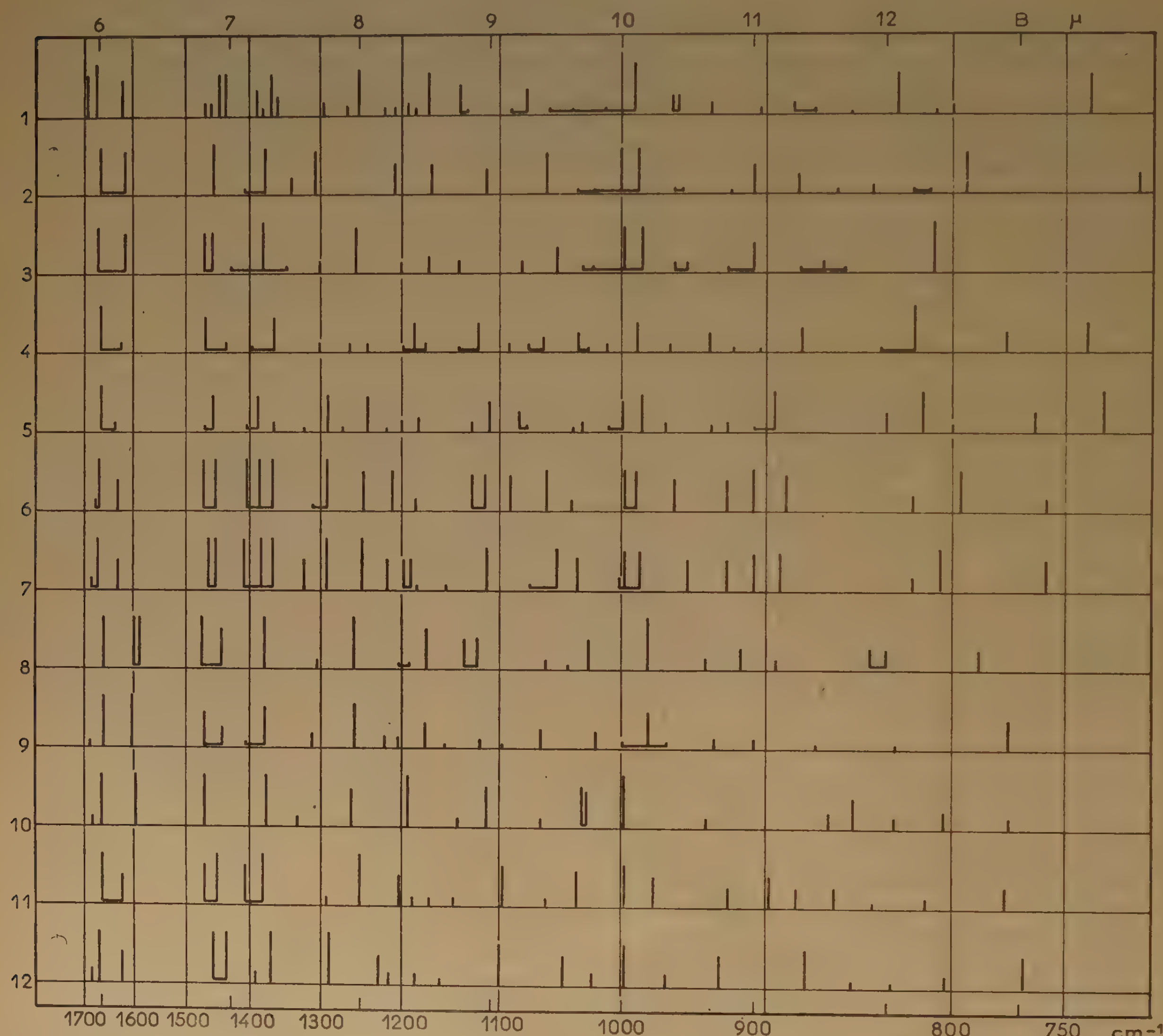


Tableau I. — Spectres d'absorption I.R. d'α-ionone (1); de néo-α-irone (2); de *trans*(2_1,2_2)-*iso*-α-irone (3); de méthyl-2_4,α-ionone (4); de méthyl-2_2,α-ionone (5); de méthyl-2_2-néo-α-irone (6); de méthyl-2_2-*iso*-α-irone (7); de β-ionone (8); de β-irone (6); de méthyl-2_4,β-ionone (10); de méthyl-2_2,β-ionone (11); de méthyl-2_2,β-irone (12).

fortes présomptions que cette α-ionone, cette *iso*-α-irone fussent *trans* en 2_1, 2_2. On a pu également présumer la structure *trans* au sujet de la β-ionone, de la β-irone ou de leurs homologues méthylés en 2_2, ceci sur la base de contraintes stériques traduites par les caractères d'absorption dans l'U.V. Nous spectres d'absorption infrarouges d'ionones, d'irones et de dérivés de ces substances, entre 5,7 et 6,5 μ, entre 10 et 13 μ, et mentionner nos observations entre 7 et 10 μ, ainsi qu'au delà de 13 μ. Afin de nous conformer au meilleur usage, nous décrirons les bandes en nombres d'ondes (cm⁻¹) (tableau I).

Région de 5,7 à 6,5 μ.

Nous avons mesuré, sur les substances déjà évoquées (en cm^{-1}) :

α-ionone	1 696	1 675	1 617
Néo-α-irone	1 700	1 675	1 618
Iso-α-irone	1 694	1 674	1 615
Dihydro-α-ionone		1 712	1 668
Dihydro-α-irone		1 712	1 670
Dihydro-*iso*-α-irone		1 708	1 672
Tétrahydro-ionones		1 710	
Tétrahydro-irones		1 712	

Les valeurs figurant dans la première colonne correspondent à des absorptions faibles et n'ont pu être dégagées que dans les conditions de nos dernières mesures. Nous ne leur attribuons pas jusqu'à présent d'interprétation tant soit peu valable.

L'absorption 1 618-1 615 est celle de la liaison éthylénique de la chaîne latérale, l'absorption 1 675-1 674 comprend chez les cétones α-éthyléniques celles dues au carbonyle et à la liaison cyclénique, cette dernière subsistant seule chez les dihydrocétones.

En passant aux cétones méthylées en 2_2, nous observons le relèvement habituellement constaté, dans des molécules plus simples, entre les absorptions liées á — CH = CH — et à — CH = $C(CH_3)$— (en cm^{-1}).

Méthyl-2_2, α-ionone	1 689	1 672	1 636
Méthyl-2_2, α-irone	1 694	1 677-1 672	1 631
Méthyl-2_2-*iso*-α-irone	—	1 674-1 666	1 633
Dihydro-méthyl-2_2, α-ionone		1 712	1 672
Dihydro-méthyl-2_2, α-irone		1 710	1 670
Dihydro-méthyl-2_2-*iso*-α-irones A et B		1 707	1 672
Tétrahydro-méthyl-2_2-irones		1 710	

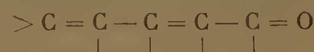
Le relèvement est, en moyenne, de 17 cm^{-1}.

***

Les cétones β connues sont comparées à leurs isomères α (en cm^{-1}) :

β-ionone	1 694	1 672	1 607 ↔ 1 579
β-irone	1 694	1 672	1 604 ↔ 1 590
Méthyl-2_2, β-ionone	1 687	1 672	1 623
Méthyl-2_2, β-irone	1 688	1 678	1 624

On voit que, comme dans les cas de molécules plus simples, la double conjugaison ne modifie pas appréciablement la fréquence de la bande d'absorption due au carbonyle. D'autre part, le dédoublement net 1 607-1 579 (β-ionone), 1 604-1 590 (β-irone) pourrait bien être dû à une déconjugaison partielle, en raison des contraintes affectant la planéité de l'édifice

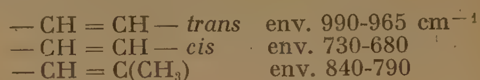


la largeur de bandes dans cette région est notoirement influencée par divers degrés de contraintes entraînant la juxtaposition de formes S-*cis* et S-*trans*.

L'existence d'une seule bande dans les cétones méthylées en 2_2 témoigne d'un degré de déconjugaison particulièrement élevé.

Région de 10 à 13 μ.

Cette région est celle où se trouvent les vibrations δ(C — H) associées aux doubles liaisons et l'on a pu déduire des spectres des molécules simples les relations suivantes :



La conjugaison au carbonyle relève plus ou moins ces valeurs.

Nous ne trouvons pas dans la littérature d'indication bien certaine sur les cas de stéréo-isomérie au chaînon — CH = $C(CH_3)$ —. Dans les spectres du géraniol et du nérol [4], dans ceux des citrals et des méthyls-3 citrals [5], les particularités spectrales sont peu marquées.

Nous observons ici les différences caractéristiques suivantes (en cm^{-1}) :

	— CH = CH —	— CH = $C(CH_3)$ —	
α-ionone	989	906	828, 798
α-irone	1 001, 987	910	808, 792
Iso-α-irone	997 ,984	911	803
Dihydro-α-ionone	—	—	813
Dihydro-α-irone	—	910	803, 783
Dihydro-*iso*-α-irone	—	910	803
Tétrahydro-ionones et irones	—	—	—

L'absorption 1 001-984 doit en effet être reliée à la liaison — CH = CH —, la fréquence étant relevée par la conjugaison entre C = C et C = O; celle voisine de 800 à la liaison — CH = $C(CH_3)$ —; et lorsque les substituants en 2,6 sont en *cis* (néo-α-irone); dihydro-α-irone, cette dernière est dédoublée.

L'absorption voisine de 910 pourrait être, en première appréciation, reliée à la présence de — CH = $C(CH_3)$ —; on se trouve, en réalité, en présence d'une vibration du cycle insaturé.

Il convient d'admettre, par analogie avec les cas de molécules plus simples, la structure *trans* de — CH = CH —. En effet, l'étude de l'*iso*-α-irone *cis* (2_1, 2_2), que l'un de nous vient de préparer et qui sera décrite ailleurs (6), montre, comme celle de l'α-irone (*cis* 2_1, 2_2) déjà publiée, l'effacement de l'absorption 1 000-980 caractéristique pour cette structure.

Nous attribuerons, par analogie avec le cas des homologues non méthylés en 2_2, les absorptions des méthyl-2_2 ionones et irones situées entre 999-984 et de 1 295-1 290 et de 1 250-1 245 chez les méthyl-2_2-*trans*-2_1, 2_2-α-ionones et α-irones, pratiquement absentes chez les dihydrocétones. Ces bandes représentent des vibrations antisymétriques de la chaîne cétonique et leur position à ces nombres d'ondes, inusuellement élevés, provient de la présence du carbonyle conjugué à la double liaison.

Région au-dessus de 13 μ.

Nous avons enregistré, pour la première fois, en utilisant un prisme de bromure de césium, les spectres d'absorption d'un certain nombre d'ionones et d'irones dans la région comprise approximativement entre 15 et 33 μ. Grâce aux progrès de la technique, nous n'avons rencontré aucune difficulté sérieuse, sinon la nécessité de prendre des précautions particulières pour éviter la présence d'une trop grande proportion de radiations diffusées à l'intérieur du spectrographe.

Méthyl-2_2-*trans*-2_1, 2_2-α-ionone	999-985	923	908	823, 815, 799 cm^{-1}
Méthyl-2_2, (*néo*)-α-irone	994-988	925	910	795
Méthyl-2_2-*iso*-*trans*-2_1, 2_2-α-irone	992-984	924	910	807
Dihydro-méthyl-2_2, α-ionone	—	—	908	790
Dihydro-méthyl-2_2, α-irone	—	—	909	802
Dihydro-méthyl-2_2-*iso*-α-irones *a* et *b*	—	—	910	803
Tétrahydro-méthyl-2_2-irones	—	—	—	—

à la vibration γ(C — H) de — CH = $C(CH_3)$ — *trans*.

Les absorptions δ (C — H) voisines de 800 doivent être ici aussi rapportées à la double liaison nucléaire; l'effet de la stéréo-isomérie 2,6 est nettement marqué, plus même que dans le cas de la néo-irone et de la dihydro- -irone.

A côté de l'absorption de fréquence voisine de 910, que nous venons de relier à une vibration du cycle renfermant le chaînon — CH = $C(CH_3)$ — nous trouvons ici de fortes bandes d'absorption à environ 924 cm^{-1}, que l'on peut considérer comme dues à la présence du chaînon — CH = $C(CH_3)$ — dans la chaîne latérale en α du carbonyle.

Région de 7 à 10 μ.

Cette région est celle des vibrations de squelette; toutefois, en comparant entre eux les spectres, nous constatons de fortes absorptions de 1 260-1 250 cm^{-1} chez la *trans*-α-ionone et la néo-α-irone (*trans*-2_1, 2_2-α-irone), très faibles chez les dihydrocétones, de

Néanmoins, comme l'émission de la source est très faible dans le domaine étudié, il est encore difficile d'éliminer la totalité des radiations étrangères et de procéder à des déterminations quantitatives précises.

Pour faire apparaître ces bandes d'absorption nettes, les cuves d'absorption, à faces de bromure de césium, possédaient des épaisseurs allant jusqu'à 0,5 mm. Nous retrouvons, avec les ionones et les irones, la diminution d'opacité des substances, qui a déjà été signalée par divers auteurs en particulier par l'un de nous pour des hydrocarbures saturés aliphatiques, pour la même région spectrale.

La figure 1 (page suivante) peut indiquer qu'il est facile d'obtenir de beaux spectres entre 300 et 650 cm^{-1} environ.

Le tableau II (page suivante) des résultats montre que toutes les substances possèdent un certain nombre de maxima d'absorption.

Étant donné la faible symétrie des substances étudiées, on peut s'attendre à ce que toutes les vibrations soient actives à la fois dans l'absorption et dans la diffusion. Mais, comme dans beaucoup

d'autres cas, il ne suffit pas qu'une vibration soit permise en absorption ou en diffusion pour que l'on observe une bande d'absorption infrarouge ou une raie Raman, car la variation du moment électrique ou de la polarisabilité peut rester trop faible pour qu'un effet soit perceptible dans l'un ou l'autre

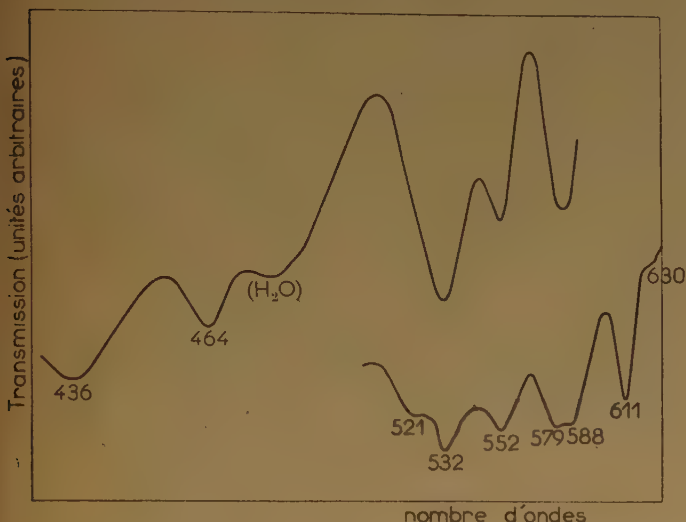


Fig. 1. — Spectre I.R. de la néo-α-irone enregistré en usant du prisme de bromure de césium, en ordonnées les transmittances, en abscisses les nombres d'ondes (cm^{-1}); les bandes d'absorption ont pour nombres d'ondes, de gauche à droite, 436, 464, 532, 552, 579 et 588 (crénelée), 611.

phénomène. On constate ainsi que toutes les bandes infrarouges ne correspondent pas à des raies Raman : pour obtenir une vue d'ensemble des spectres moléculaires, il faut donc conjuguer les deux techniques.

Jusqu'ici le nombre des dérivés étudiés reste trop faible pour que nous puissions tirer des conclusions. Nous avons l'intention de développer ces recherches et de les étendre vers de plus basses fréquences. Un prisme en iodure de césium nous permettra, nous l'espérons, de descendre aux environs de 200 cm^{-1}.

Cette région de 200 à 650 cm^{-1} environ nous semble présenter un intérêt certain pour les raisons suivantes :

1° elle n'est plus encombrée par les vibrations de toute nature mettant en jeu des atomes d'hydrogène;

2° elle devrait permettre de mettre en évidence des vibrations de déformation, caractéristiques du noyau et probablement variables avec les stéréo-isomères du noyau.

Les présents résultats ne constituent, comme on le voit, qu'une tentative d'étendre le champ des recherches spectrales avec les ionones et les irones;

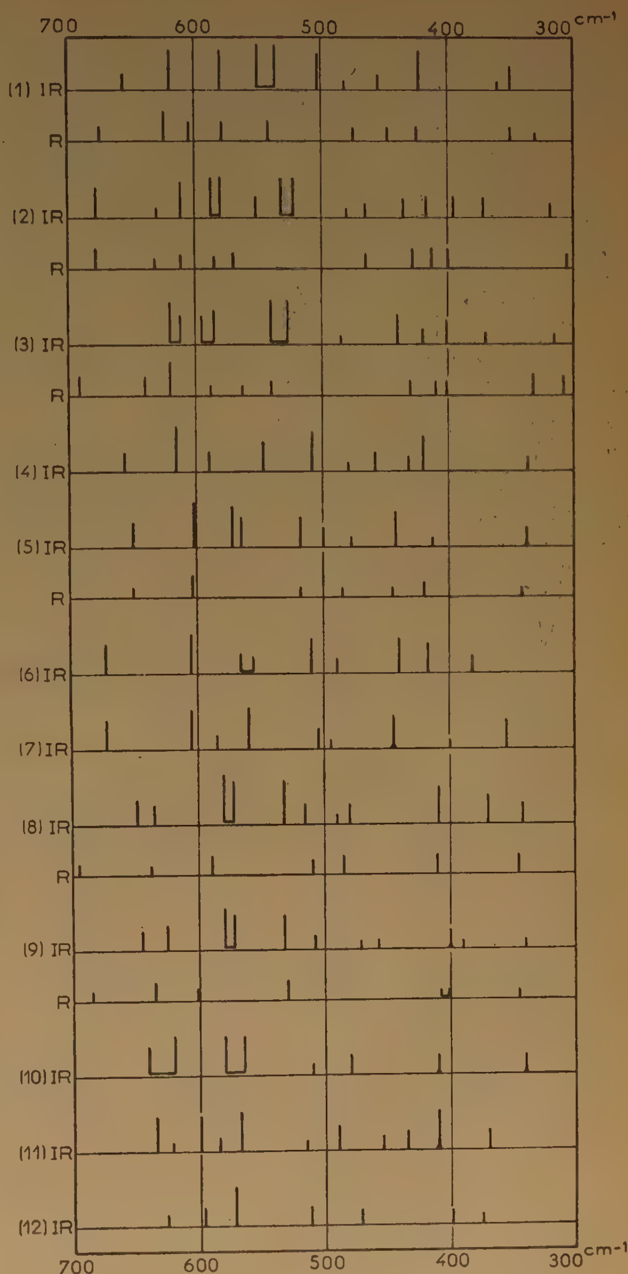


Tableau II. — Spectres d'absorption I.R. et Raman d'α-ionone (1); de *néo*-α-irone (2); de *trans*(2_1,2_2)-*iso*-α-irone (3); de méthyl-2_4,α-ionone (4); de méthyl-2_2,α-ionone (5); de méthyl-2_2-*néo*-α-irone (6); de méthyl-2_2-*iso*-α-irone (7); de β-ionone (8); de β-irone (9); de méthyl-2_4,β-ionone (10); de méthyl-2_2,β-ionone (11); de méthyl-2_2,β-irone (12).

mais bien qu'encore très incomplets, ils indiquent néanmoins de nouvelles possibilités.

En conclusion.

Nous avons interprété les absorptions dues à la présence des doubles liaisons dans les ionones et les irones, en tenant compte des réserves qu'implique la complexité de la molécule. Nous en avons déduit l'attribution de l'absorption 1 000-980 cm^{-1} à la vibration δ (C — H) dans le chaînon — CH = C(CH_3) — *trans* conjugué au carbonyle, dans une région où se développe aussi, suivant des constatations devenues déjà classiques, l'absorption δ (C — H) de



— CH = CH-*trans*.

***

Notre gratitude va d'abord à M. le doyen J. Cabannes, Membre de l'Institut, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne pour toutes les facilités qu'il nous a données. Nous remercions aussi, pour leur assistance dans la prise et le dépouillement des spectres Mlle Annelise Gasser à Vernier, Mlle Josette Morandat et Mme Marly Doan à la Sorbonne.

BIBLIOGRAPHIE

(1) Y. R. Naves et J. Lecomte. — *C. R.*, 1951, **233**, 389; 1952, **234**, 924, et 1148; *Bull. Soc. Chim.*, 1953, M 112; 1954, M 964.
(2) L'étude de méthyl-2_3-irones et de certains de leurs dérivés a paru, depuis le Congrès de Zurich, dans le *Bull. Soc. Chim.*, 1955, M 1479.
(3) Y. R. Naves et J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim.*, 1954, M 965, 966.
J. Lecomte. — *Bull. Soc. Chim.*, 1955, M 1026.
(4) Y. R. Naves et P. Ardizio. — *C. R.*, 1952, **234**, 2133.
(5) Y. R. Naves. — *Bull. Soc. Chim.*, 1952, M 522.
(6) Les publications ont été faites depuis le Congrès de Zurich : Y. R. Naves. — *C. R.*, 1955, **241**, 1209; *Bull. Soc. Chim.*, 1956, M 253.

BIBLIOGRAPHIE

Constantes sélectionnées. — Pouvoir rotatoire naturel. — I. Stéroïdes, par J. P. Mathieu et A. Petit. Préface de D. H. R. Barton (Masson, Paris, 1956.), 507 pages 21 × 27, 12 000 fr. broché, 12 900 fr. relié.

Avec les Tables de Constantes et Données Numériques, subventionnées par le Centre National de la Recherche Scientifique et publiées sous l'égide de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, commence une série d'ouvrages traitant des pouvoirs rotatoires, dont le premier volume est consacré aux stéroïdes.

On sait que, dans le domaine stéroïde, le pouvoir rotatoire représente une constante d'identification aussi nécessaire, parfois même plus précieuse que le point de fusion. Aussi cette Table qui concerne, sous un volume très maniable, plus de huit mille composés sera-t-elle la bienvenue pour tous les spécialistes; d'autant plus que la bibliographie — en principe arrêtée au 1er janvier 1953 — a été tenue à jour durant la rédaction par le dépouillement des périodiques les plus importants.

Malgré son ampleur et la complexité des structures en cause, il est aisé de se diriger dans ce volume grâce à un classement univoque, par formule brute, et à une table alphabétique qui signale, même, les noms usuels. Ainsi, cherchant la cortisone, le lecteur apprend au passage la nomenclature exacte de ce stéroïde — 17 α, 21-dihydroxy 3, 11, 20-trioxo pregna-4-ène — et ce qui touche à quelques dérivés intéressants : acétate, semi-carbazone, glucoside. Le tableau (p. 34) lui fournit alors le pouvoir rotatoire, ici de + 212°, et les conditions de sa détermination : solvant, concentration, température, longueur d'onde; il précise l'écart admissible, ± 3°. Un ingénieux système de numérotation permet de connaître immédiatement l'année de référence bibliographique.

Les auteurs ont pris la peine de calculer la masse moléculaire exacte, qui permet d'accéder rapidement au pouvoir rotatoire moléculaire. Cette donnée est utile lors de la détermination des structures et, surtout, de la configuration des centres asymétriques, comme le rappelle en préface le professeur D. H. R. Barton, dans le bref historique d'une question à laquelle il a si largement participé.

On doit savoir gré à M. A. Petit d'avoir présenté tous les stéroïdes sous une nomenclature homogène, dans un domaine où l'établissement d'une systématique fut assez pénible et où les désignations n'étaient souvent intelligibles qu'aux spécialistes avertis. A cette occasion, plusieurs inexactitudes de la littérature ont été rectifiées. Tout chimiste organicien lira d'ailleurs avec profit les pages de début, précisément consacrées à la nomenclature, en accord avec un comité consultatif qui groupait d'importantes personnalités internationales.

Enfin, dépassant le but des auteurs, l'ouvrage trouvera une large audience auprès d'un public ne s'intéressant pas particulièrement aux constantes physiques. Il représente, en effet, un catalogue unique des stéroïdes systématiquement classés, dont il constitue une bibliographie de premier ordre.

Il faut donc féliciter les éditeurs des Tables de Constantes d'avoir entrepris cette publication d'intérêt général, en particulier M. J. P. Mathieu qui dirige la série consacrée au pouvoir rotatoire et M. A. Petit, éminent spécialiste des stéroïdes. Nous tenons aussi à souligner le mérite de Mme S. Allard, chargée de la lourde tâche de rédaction.

L. Velluz.

Le Gérant : M. CHATELET.

Réunion de 1956 de la Société de Chimie Physique

La Société de Chimie Physique consacrera sa réunion annuelle de 1956 à une discussion sur le sujet suivant :

RÉACTIONS SUPERFICIELLES DES GAZ SUR LES MÉTAUX

Elle aura lieu à Paris, du 29 mai au 1er juin 1956.

L'objet de cette réunion est l'étude de tous les phénomènes fondamentaux qui conditionnent le développement et la structure des couches minces formées par réaction d'un gaz à la surface d'un métal. Ce programme exclut les phénomènes d'adsorption pure et de catalyse.

Les principales questions envisagées sont les suivantes :

1. — *Perfectionnements récents dans les méthodes d'étude des couches minces.*
2. — *Cinétique de croissance des couches minces.*
3. — *Relations cristallographiques entre les couches minces et leur support.*
4. — *Anisotropie réactionnelle et morphologie des produits de réaction.*
5. — *Influence des couches minces sur la structure superficielle et les propriétés du métal.*
6. — *Influence des couches minces sur l'émission et l'absorption de divers rayonnements par les métaux.*

Pour tous renseignements, s'adresser au Secrétaire Général, M. G. Emschwiller, École Supérieure de Physique et de Chimie, 10, rue Vauquelin, Paris (5e).

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
COMMISSARIAT A L'ÉNERGIE ATOMIQUE
INSTITUT NATIONAL D'HYGIÈNE

• •

Enseignement de Recherche aux Utilisateurs de Radioéléments

ANNEE 1956

L'enseignement de Recherche destiné aux Utilisateurs de Radioéléments, organisé conjointement par le Centre national de la Recherche scientifique, le Commissariat à l'Énergie atomique et l'Institut national d'Hygiène, comportera en 1956 deux sessions :

1re *session :* 23 avril - 2 juin
2e *session :* 5 novembre - 15 décembre

Dates limites pour les inscriptions :

1re *session :* 25 mars — 2e *session :* 5 octobre

Cet enseignement s'adresse aux chercheurs, tant d'organismes d'Etat, de laboratoires universitaires que de laboratoires privés ou industriels, désireux de se familiariser avec les techniques d'emploi des radioéléments; il comporte des cours théoriques et des travaux pratiques (environ 2 conférences et 4 h de travaux pratiques par jour). Il comprend deux sections :

a) Chimie, Chimie-physique, Applications industrielles,

b) Biologie-Médecine.

Ces deux sections ont une partie commune, théorique et pratique importante; de plus, l'emploi du temps est tel qu'il est possible aux auditeurs d'une des sections d'assister aux conférences destinées aux auditeurs de l'autre section.

Le nombre d'élèves admis à chaque session est limité; quelques places sont réservées en outre à des auditeurs libres, dispensés des travaux pratiques.

Pour suivre cet enseignement avec fruit, il est nécessaire de posséder une formation suffisante en physique et en mathématiques (fonction exponentielle, logarithmes, ...).

Aux condidats médecins, non licenciés es sciences, en particulier, il est recommandé de se préparer à ce stage par l'étude d'ouvrages élémentaires de radioactivité.

La commission qui décide des admissions tient compte, pour guider son choix, entre autres considérations, de la formation et du niveau des candidats et des raisons (projets de recherche, etc...) motivant la candidature.

Les demandes de renseignements ou d'admission doivent être adressées à :

M. Grinberg, Fort de Châtillon, Fontenay-aux-Roses (Seine).

Tél. : ALE. 76-10 (poste 78)

Les droits d'inscription s'élèvent à 25 000 F. Seuls en sont exonérés de droit les chercheurs du C.N.R.S., de l'Institut d'Hygiène et du C.E.A. L'exonération peut en outre être éventuellement accordée à d'autres auditeurs sur demande justifiée.

CHARTRES IMPRIMERIE DURAND. — Dépôt légal N° 2392. — Le Gérant : M. Blin.

LE CENTRE DE DOCUMENTATION DU CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

publie mensuellement un « BULLETIN ANALYTIQUE » dans lequel sont signalés par de courts extraits par matières tous les travaux scientifiques, techniques et philosophiques publiés dans le monde entier.

Cette revue bibliographique mensuelle, l'une des plus importantes du monde puisqu'elle signale, chaque année, plus de 100.000 articles et mémoires, est scindée en trois parties :

— la première, consacrée aux sciences physico-chimiques et aux techniques connexes;
— la seconde, aux sciences biologiques, à l'agriculture et aux industries alimentaires;
— la troisième, à la philosophie. (Cette dernière partie paraît trimestriellement.)

Des TIRAGES A PART sont mis, en outre, à la disposition des spécialistes.

Le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. fournit également la reproduction photographique sur MICROFILM ou sur PAPIER des articles signalés dans le « BULLETIN ANALYTIQUE » ou des articles dont la référence bibliographique précise lui est fournie.

Depuis le 1er juillet 1954, le CENTRE DE DOCUMENTATION du C. N. R. S. livre également chaque mois, sur microfilm une « REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES ».

Une liste des 250 revues photographiées est communiquée sur demande.

Cette revue s'adresse particulièrement aux chercheurs, ingénieurs, techniciens, aux établissements désirant une information extrêmement rapide.

BULLETIN ANALYTIQUE.

ABONNEMENT ANNUEL
(Y compris table générale des auteurs)

	France	*Etranger*
1re partie. — Mathématiques, Physique, Chimie, Sciences de l'Ingénieur	6.000 fr.	7.000 fr.
2e partie. — Biologie, Physiologie, Zoologie, Agriculture	6.000 fr.	7.000 fr.
3e partie. — Philosophie	2.500 fr.	3.000 fr.

TIRAGES A PART

	France	*Etranger*
1re PARTIE :		
Section I. — MATHÉMATIQUES PURES ET APPLIQUÉES — MÉCANIQUE — PHYSIQUE MATHÉMATIQUES	1.050 fr.	1.300 fr.
Section II. — ASTRONOMIE ET ASTROPHYSIQUE — PHYSIQUE DU GLOBE	1.350 fr.	1.600 fr.
Section III. — GÉNÉRALITÉS SUR LA PHYSIQUE — ACOUSTIQUE — THERMODYNAMIQUE — CHALEUR — OPTIQUE — ÉLECTRICITÉ ET MAGNÉTISME	1.800 fr.	2.000 fr.
Section IV. — PHYSIQUE CORPUSCULAIRE — STRUCTURE DE LA MATIÈRE	900 fr.	1.150 fr.
Section V. — CHIMIE GÉNÉRALE ET CHIMIE PHYSIQUE	900 fr.	1.150 fr.
Section VI. — CHIMIE MINÉRALE — CHIMIE ORGANIQUE — CHIMIE APPLIQUÉE — MÉTALLURGIE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section VII. — SCIENCES DE L'INGÉNIEUR	2.250 fr.	2.500 fr.
Section VIII. — MINÉRALOGIE — PÉTROGRAPHIE — GÉOLOGIE — PALÉONTOLOGIE	1.050 fr.	1.300 fr.
2e PARTIE :		
Section IX. — BIOCHIMIE — BIOPHYSIQUE — SCIENCES PHARMACOLOGIQUES — TOXICOLOGIE	1.800 fr.	2.000 fr.
Section X. — MICROBIOLOGIE — VIRUS ET BACTÉRIOPHAGES — IMMUNOLOGIE	1.200 fr.	1.325 fr.
Section XI. — BIOLOGIE ANIMALE — GÉNÉTIQUE — BIOLOGIE VÉGÉTALE	3.300 fr.	3.675 fr.
Section XII. — AGRICULTURE — ALIMENTS ET INDUSTRIES ALIMENTAIRES	1.050 fr.	1.300 fr.
3e PARTIE		
SOCIOLOGIE	1.000 fr.	1.200 fr.

N.B. — Les abonnés aux TIRAGES A PART de la première ou deuxième partie du Bulletin Analytique peuvent recevoir la TABLE GÉNÉRALE DES AUTEURS aux conditions suivantes :

	France	*Etranger*
Première Partie	600 fr.	700 fr.
Deuxième Partie	600 fr.	700 fr.

REVUE DES SOMMAIRES DES PRINCIPAUX PÉRIODIQUES SCIENTIFIQUES ET TECHNIQUES

	France	*Etranger*
ABONNEMENT ANNUEL	6.000 fr.	7.000 fr.

S'adresser au Secrétariat du CENTRE DE DOCUMENTATION DU C. N. R. S., 16, rue Pierre-Curie, Paris (5e). — C.C.P. Paris 9131-62